Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Lionel Azevedo

Desenvolvimento e caracterização de filmes finos para aplicações decorativas

Tese de Mestrado
Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao
Grau de Mestre em Engenharia de Materiais

Trabalho efetuado sob a orientação do
Professor Filipe Silva

e do
Professor Filipe Vaz

Outubro de 2012

DECLARAÇÃO

Nome: ____

Correio electrónico: ____

Tel./Tlm.: _______________Número do Bilhete de Identidade:_______________________

Título da dissertação/tese____

____Ano de conclusão: __________

Orientador(es): ____

____

Designação do Mestrado:

Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao Grau de Mestre em

Área de Especialização:____

Escola/Instituto:____

Departamento: ____

1. É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA TESE/TRABALHO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE;

2. É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO PARCIAL DESTA TESE/TRABALHO (indicar, caso tal seja necessário, nº máximo de páginas, ilustrações, gráficos, etc.), APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, , MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE;

3. DE ACORDO COM A LEGISLAÇÃO EM VIGOR, NÃO É PERMITIDA A REPRODUÇÃO DE QUALQUER PARTE DESTA TESE/TRABALHO

Guimarães, ___/___/______

Assinatura: ____

Agradecimentos

Agradeço a todas as pessoas que partilharam os momentos de reflexão e de aprendizagem que obtive no decorrer desta investigação.

Agradeço aos meus orientadores, Professor Doutor Filipe Samuel P. Silva e ao Professor Doutor José Filipe Vilela Vaz.

Um especial agradecimento por toda a ajuda e dedicação no trabalho desenvolvido ao Engenheiro Paulo Pinto, Engenheiro Paulo Silva e ao Senhor Miguel Abreu.

Aos meus amigos e colegas de curso que estiveram sempre disponíveis para me ajudar.

Dedico a todos os meus familiares e amigos.

Resumo

O trabalho que se apresenta diz respeito á preparação e caracterização de um vasto leque de filmes finos coloridos produzidos recorrendo á técnica de deposição por pulverização catódica. Foram depositados filmes finos utilizando alvos de titânio, zircónio e Crómio (Ti, Zr, Cr), misturados com gases reativos tais como oxigénio, azoto, acetileno e uma mistura de azoto e oxigénio (80% N_2 e 20% O_2) Foram realizados revestimentos monocamada e multicamada comparando posteriormente as suas propriedades.

Colaborou-se com duas empresas nacionais, nomeadamente a Cifial, ajudando na resolução de um problema de corrosão em revestimentos com aplicação em louças cerâmicas e com a empresa Termolaca, cujo objetivo assentou na aplicação dos revestimentos depositados por pulverização catódica como sendo uma alternativa viável a ser utilizada em perfis de alumínio.

Foram depositados vários filmes sobre substratos cerâmicos de forma a otimizar a resistência á corrosão nos mesmos, satisfazendo assim a solicitação por parte da empresa Cifial. Para a empresa Termolaca foram realizados vários testes, para a otimização das cores pretendidas, para obter melhores propriedades mecânicas as multicamadas mostraram ser uma boa opção, no entanto falharam nos requisitos de resistência à corrosão tendo sido encontrado como solução a aplicação dos revestimentos por cima de uma camada prévia de termolacado.

A caracterização da cor foi feita por espectroscopia de reflectância espectral, tendo a mesma sido calculada e representada no espaço CIE 1976 L*a*b*. A taxa de deposição foi determinada através da espessura medida pelo método da calote. Para avaliar a resistência dos revestimentos ao desgaste utilizou-se um ensaio desenvolvido na Universidade do Minho do qual se pode medir a percentagem de riscos ou falhas de adesão em função do tempo.

Os revestimentos multicamadas verificaram ter melhores propriedades do que os revestimentos monocamadas em alguns ensaios, nomeadamente na resistência ao desgaste e na resistência a corrosão.

Finalmente o laboratório integrado de materiais funcionais foi preparado de forma a ter um espaço reservado à caracterização de filmes finos, onde é possível medir a espessura dos revestimentos, as propriedades óticas, testar a resistência à corrosão e ao desgaste sem sair do laboratório.

Abstract

The work presented relates to the preparation and characterization of a wide range of thin films produced using sputtering deposition. Thin films were deposited using targets of titanium, zirconium and chromium (Ti, Zr, Cr) and mixed with reactive gases such as oxygen, nitrogen, acetylene and a mixture of nitrogen and oxygen (80% N_2 e 20% O_2). Were performed monolayer and multilayer coatings subsequently comparing their properties.

Collaborated with two local companies, including Cifial, helping them solving a problem of corrosion in coatings with applications in ceramics. For the company Termolaca, whose goal was based on the application of coatings deposited by sputtering as a viable alternative to be used in aluminum profiles.

Several films were deposited on ceramic substrates to optimize the corrosion resistance in them, thus fulfilling the request by the company Cifial. For the company Termolaca several tests were performed to optimize the desired colors, for better mechanical properties, the multilayer shown to be a good option, however failed the requirements for corrosion resistance, has been found as the solution of applying coatings over a layer of thermolacquer.

A color characterization was done by spectral reflectance spectroscopy, the same was calculated and represented in space CIE 1976 L*, a*, b*. The deposition rate was determined from the thickness. To evaluate the wear resistance of the coatings used an assay developed at the University of Minho which one can measure the percentage of scratches.

The multilayer coatings found to have better properties than the multilayer coatings in some tests, namely in wear resistance and corrosion resistance.

Finally the laboratory integrated functional materials were prepared so as to have a space for characterization of thin films, where it is possible to measure thickness of coatings, optical properties, corrosion resistance test and wear resistance without departing from the laboratory.

Índice de conteúdo

Índice de Figuras

Índice de Tabelas

1 Introdução

Os filmes finos coloridos estão presentes por todo o lado nos mais variados produtos de consumo. O sucesso crescente dos revestimentos por PVD deve-se a vários fatores, alem de realçarem os materiais que revestem pela sua aparência, através de uma vasta gama de cores atrativas das superfícies, também apresentam uma boa aderência, fornecem uma boa proteção contra o desgaste e corrosão resultando num aumento do tempo de vida das peças. A possibilidade do recurso a tecnologias com impactos ambientais mínimos, como a pulverização catódica em magnetrão, para a produção destes revestimentos é outro fator determinante para a sua competitividade comercial. Apesar de esta tecnologia ser cara, ela começa a tornar-se competitiva relativamente aos processos de deposição galvânicos altamente poluidores (que dominam o mercado), devido às restritivas leis antipoluição dos países desenvolvidos, nomeadamente os países da Comunidade Europeia [1].

No âmbito da realização da tese de mestrado, será apresentada esta dissertação intitulada "Desenvolvimento e caracterização de filmes finos para aplicações decorativas", cujo principal objetivo centra-se na realização de filmes finos obtidos por deposição física de vapores em magnetrão bem como a sua caracterização através de diversas técnicas.

Alguns dos ensaios como a medição da cor e espessura, visam conhecer e relacionar as propriedades dos revestimentos com as condições de deposição de forma a otimizar os revestimentos, enquanto outros, como ensaios de corrosão e alguns testes mecânicos visam verificar se um filme obtido tem capacidade para ser utilizado numa determinada aplicação.

2 Filmes finos obtidos por pulverização catódica

É considerado um filme fino uma camada da ordem dos micrómetros ou inferior (tipicamente com espessuras inferiores a 10 µm), depositada sobre a superfície da amostra que se pretende revestir. [2] A aplicação de um filme fino permite alterar a superfície do material de base, de modo a obter um material compósito (conjunto substrato + filme) com propriedades diferentes que não seriam alcançáveis apenas com o material de base. Segue se na tabela 2.1 alguns exemplos de filmes finos a utilizar para diferentes aplicações.

Tabela 2.1 Algumas aplicações típicas de filmes finos [9]

Categoria/propriedade	Exemplo de aplicações	Exemplo de filmes finos
Ótica	Revestimentos (anti) refletivos Filtros de interferência Decoração (cor, brilho)	TiN, TiO_2, Al_2O_3,...
Elétrica	Isolamento Condução Dispositivos semicondutores Controladores piezoelétricos	GaAs, Au, Cu, SiO_2, SiC ,Bi_2Te_3, ...
Magnética	Discos de memória	Co-Ni, NiFe,Co-P, ...
Química	Barreiras à difusão ou efeito de liga Proteção contra oxidação ou corrosão Sensores de gás/líquidos	Au, Zn, Cd, NiAl, Al_2O_3, ...
Mecânica	Revestimentos tribológicos Dureza Adesão	Ti, TiN, TiC, Al_2O_3, ZrN
Térmica	Camadas de isolamento Dissipadores de calor	ZrO_2, PSZ, ZnO, ...
Medicina	Materiais biocompatíveis [17-18] Ferramentas cirúrgicas	TiN, TiNbN

Nos dias de hoje existe uma grande variedade de filmes finos que podem ser produzidos. Para escolher corretamente o revestimento a utilizar é necessário saber que tipo de propriedades são exigidas ao material para a sua aplicação, por exemplo, uma das propriedades muito importante é a dureza, por ser uma propriedade importante em várias aplicações funcionais tais como, mecânicas, óticas (nomeadamente na vertente decorativa) e até eletrónicas. [4]. A dureza da superfície de um material tem uma grande influência na resistência ao desgaste, por essa razão são utilizados os revestimentos de filmes finos duros sobre a superfície para aumentar essa dureza, no entanto o material na globalidade também tem um papel fundamental, por exemplo, se tivermos um revestimento muito duro sobre um material dúctil, ao ceder o material de base o revestimento não consegue acompanhar a deformação e pode sofrer fissuração. No caso deste trabalho em concreto existe esta preocupação pelo facto da dureza do alumínio ser tendencialmente baixa.

2.1 Filmes finos decorativos

Os revestimentos por pulverização catódica oferecem um leque variado de cores, por exemplo utilizando TiN ou ZrN é possível obter desde as cores douradas utilizadas em joalharia para imitar os metais nobres, até cores de latão utilizadas por exemplo em peças decorativas ou funcionais para habitações como puxadores de portas, torneiras, cutelaria ou acessórios de casa de banho. Ou então podem ser produzidas cores em tons de cinza, azul escuro ou preto obtidas com TiC, (TIAI)N ou C são cores que refletem um design moderno e tecnológico por isso também são frequentemente utilizados para aplicações decorativas, tal como em relojoaria, armação de óculos, puxadores ou até equipamentos sanitários. [14-16]

Na indústria automóvel, peças metálicas como grelhas e para-choques têm sido substituídas por plásticos revestidos através de técnicas de vácuo, nomeadamente pulverização catódica, estas peças apresentam a mesma aparência dos metais, mas são muito mais leves e mais baratas que alguns dos metais.

2.2 Revestimentos multicamada

Os revestimentos multicamadas são revestimentos que envolvem várias camadas sobrepostas. Em determinadas aplicações são necessárias varias características que um só filme não consegue satisfazer, por isso utilizam-se as multicamadas introduzindo ao conjunto final as propriedades que teriam os filmes finos individualmente. Um bom exemplo é o das ferramentas de corte, nas quais são usados revestimentos multicamadas de forma a melhorar entre outras propriedades, a resistência ao desgaste, resistência à corrosão e sobreaquecimento.

Na área dos revestimentos decorativos também podem ser utilizadas as multicamadas, podendo ser aplicado um revestimento para conferir cor (propriedades óticas) e colocar sobre o mesmo, um revestimento transparente para conferir resistência ao desgaste ao conjunto (propriedades mecânicas), obtendo-se assim um revestimento colorido e resistente (figura 2.1)

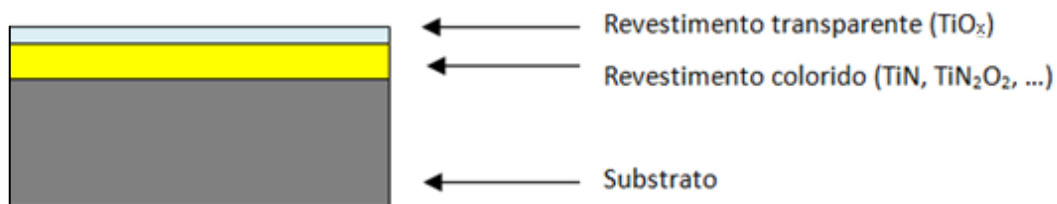



Figura 2.1 Revestimento colorido com camada protetora de óxido

3 Estrutura da tese

Na primeira parte deste documento foi feita uma introdução geral dos temas abordados ao longo desta tese, apresentando-se também os objetivos deste trabalho, foi feita também uma revisão bibliográfica, falando-se dos métodos de deposição dos filmes finos e das suas propriedades tais como mecânicas, óticas e químicas. No ponto cinco foram apresentadas as empresas bem como os problemas para os quais trabalhamos ao longo do semestre. De seguida foram introduzidas as diversas técnicas de caracterização e

equipamentos utilizados durante o desenvolvimento desta tese, abordando as suas características, utilização e finalidade. No capítulo dos resultados, introduziram-se os ensaios, apresentando os resultados e discutindo-os individualmente. No capítulo seguinte foi feita uma conclusão geral tendo em atenção todos os resultados obtidos ao longo do desenvolvimento do trabalho, deixando também uma pequena reflexão pessoal. Por fim é apresentada a bibliografia utilizada e os anexos.

4 Objetivos

4.1 Objetivos gerais.

- Realizar e caraterizar filmes finos utilizando a técnica de deposição por pulverização catódica;
- Encontrar possíveis aplicações para os mesmos;
- Verificar a sua aplicabilidade nas empresas Cifial e Termolaca através de ensaios específicos.

4.2 Objetivos específicos

- Realizar uma metodologia para a caracterização de filmes finos;
- Organizar e adquirir todos os materiais necessários para a caracterização de materiais;
- Realizar manuais de utilização dos equipamentos de caracterização, espectrofotómetro, teste de desgaste e teste da calote;
- Depositar filmes finos de vários tipos, mono e multi camada;
- Realizar ensaios de caracterização;
- Aprender a trabalhar em equipa;
- Conhecer a estrutura e dinâmica de trabalho das empresas da área da engenharia.

5 Trabalho em parceria com empresas

O laboratório integrado de materiais funcionais, trabalha em parceria com algumas empresas em várias vertentes diversificadas. O presente estudo foi direcionado no âmbito da colaboração com algumas dessas empresas, nomeadamente a empresa Termolaca, situada no Porto que trabalha com perfis de alumínio, donde o objetivo do trabalho com a mesma consiste em verificar a possibilidade de aplicar revestimentos de pulverização catódica em caixilharias de alumínio. Após uma reunião com os encarregados da empresa foram identificados os aspetos mais relevantes, como é o caso da cor metálica característica dos revestimentos por PVD, resistência ao meio ambiente, resistência ao desgaste, exequibilidade do processo, diminuição dos resíduos tóxicos e o seu custo.

A empresa mostrou-se apenas interessada em três cores específicas, sendo essas o preto e o castanho, do leque que lhes foi proposto, e champagne que seria uma cor intermedia entre duas das amostras apresentadas.

Outro ponto importante seria a reprodutibilidade do processo, pois tratando-se de peças de grande comprimento não serão produzidas ao mesmo tempo, no entanto necessitam de encaixar umas nas outras, sendo necessário que ostentem a mesma cor. Para tal foi medida a cor segundo os parâmetros L*,a*,b* utilizando-se um espectrofotómetro, das amostras depositadas com os mesmos parâmetros de deposição em dias diferentes, garantindo-se assim a reprodutibilidade das cores. Este método de obtenção de cores será descrito mais detalhadamente à frente neste documento.

A cor das amostras tem de permanecer inalterada aquando da exposição ao meio ambiente tal como as radiações solares e chuvas ácidas. Para tal, as amostras foram sujeitas ao teste de corrosão no laboratório e também nas instalações da Termolaca. Ambos os testes serão especificados em detalhe no próximo capítulo

Foi-nos pedida uma especial atenção à resistência ao desgaste, pelo facto das peças necessitarem de ser manipuladas e transportadas antes de serem colocadas no sítio, podendo causar riscos irreparáveis nas amostras em caso de descuido. Para garantir que as amostras tenham uma boa resistência ao desgaste propôs-se a realização de um teste de

desgaste desenvolvido na Universidade do Minho, o qual também irá ser descrito posteriormente. Foram também realizados uns conjuntos de testes normalizados no laboratório da empresa.

Por último todos estes resultados têm de ser concretizáveis e transponíveis numa escala industrial. A empresa Termolaca mostrou-se com disponibilidade para avançar com a implementação de um lay-out novo com novos equipamentos que permitam a realização de filmes PVD. Estes no entanto só podem ser realizados de forma sustentável. O investimento assim como a operação e manutenção dos equipamentos são dispendiosos, elevando assim o valor do produto por peça, assim sendo, esta ideia de revestir perfis de alumínio por PVD apenas pode ser realizada se os custos assim o justificarem. Um dos potenciais problemas que foi posto em causa desde o inicio assentou no facto da dureza do alumínio ser baixa (160 HV), aproximadamente um terço da dureza do aço inox (300 HV) e bastante menos duro que o titânio (900 HV). Com isto acredita-se que por mais duro que seja o revestimento, se o substrato ceder ou deformar, o revestimento não consegue acompanhar a deformação do alumínio e danificando-se também. [20]

A empresa CIFIAL com sede em Rio Meão do concelho de Santa Maria da Feira, dedica-se à produção de equipamentos sanitários, como louças cerâmicas e torneiras, bem como ferragens, como puxadores e fechaduras.

A empresa em questão contactou o laboratório integrado de materiais funcionais, no sentido de pedir a colaboração na resolução de um problema nos revestimentos dedicados a decorar louças sanitárias. Como é de esperar, uma louça cerâmica colocada numa casa de banho está sujeita ao ataque de diversos reagentes químicos, tendo por isso que ser resistente aos mesmos, no entanto de entre os diversos reagentes testados e aprovados com sucesso, dois mostraram ser problemáticos removendo o revestimento por completo, nomeadamente o conhecido produto de higiene oral Listerine e o ácido fosfórico a 85%, composto utilizado em detergentes de limpeza. O objetivo é testar alguns revestimentos elaborados utilizando diversas técnicas de deposição por pulverização catódica, e verificar se existe resistência a corrosão. Duas das abordagens utilizadas foram a utilização de múltiplas camadas sucessivas e a aplicação de um revestimento transparente com função protetora como camada final.

6 Revisão bibliográfica

6.1 Técnicas de preparação

A tecnologia dos filmes finos evoluiu culminando num conjunto de técnicas de deposição que são usadas na produção de filmes num conjunto muito alargado de aplicações. Podem ser consideradas duas categorias de processos de produção de filmes finos, processos químicos e processos físicos. Na Figura seguinte estão classificadas as diferentes técnicas de deposição existentes.

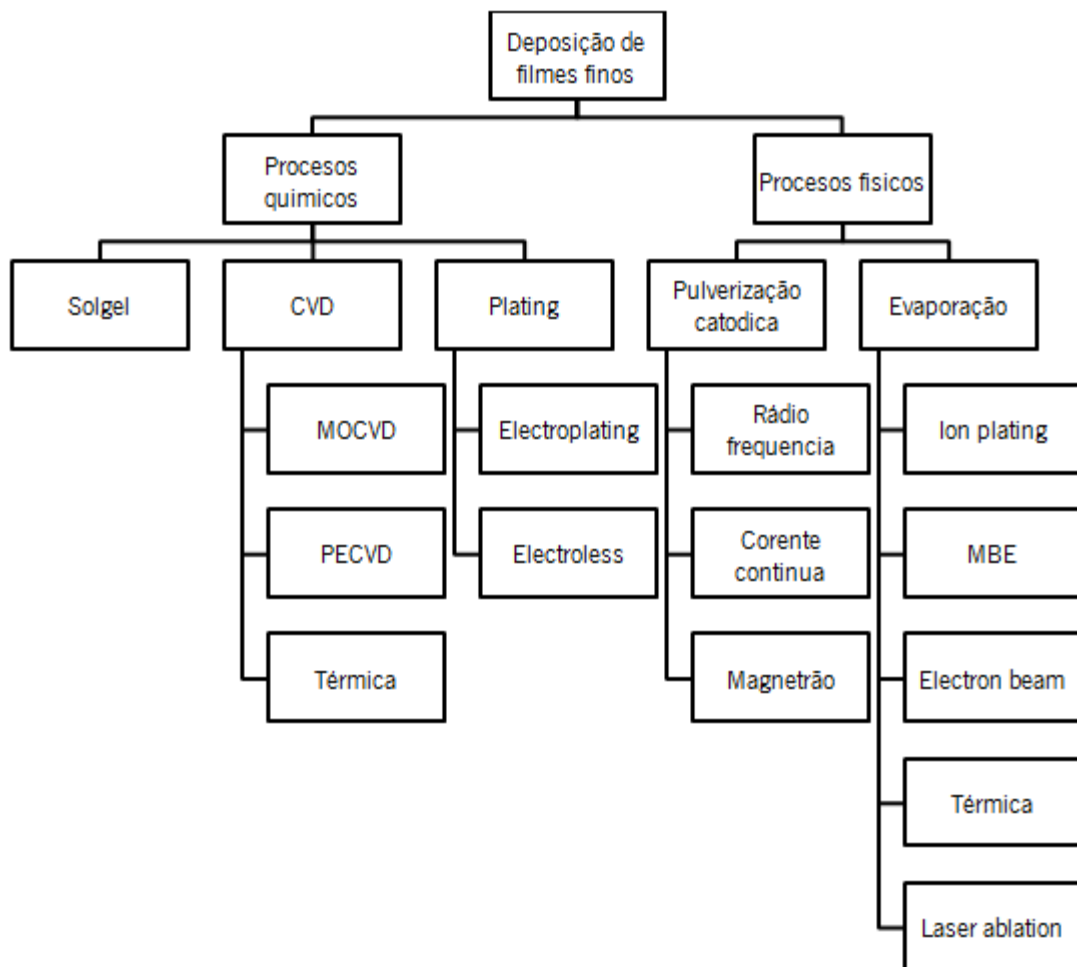



Figura 6.3 – Diferentes técnicas de deposição existentes [1]

Hoje em dia nas empresas de qualquer setor é fundamental ser detentor de técnicas e metodologias limpas, não poluentes, não só durante a sua função mas também na sua eliminação. Isto também se aplica às técnicas de deposição e por isso existe a necessidade de encontrar alternativas aos processos de galvanização que produzem resíduos perigosos tais como os fluxantes utilizados e os resíduos sólidos do tratamento de gases, entre outros.

Os processos de eletrodeposição de peças decorativas envolvendo crómio, cádmio e níquel para acabamentos metálicos são considerados como uma fonte importante de poluição. Por isso se justifica que os revestimentos em solução comecem a perder importância relativamente aos métodos de deposição em meio seco, tais como o PVD.

Através das aplicações de carácter tecnológico do PVD, como em revestimentos para ferramentas de corte e de conformação, percebeu-se que a técnica tem potencial para ser uma alternativa ao processo de galvanização, que parecia insubstituível tanto a nível tecnológico como a nível económico, visto ser possível reduzir os preços de produção por ser uma técnica que geralmente envolve uma camada de material com pouco micrómetros e não ter custos de eliminação de resíduos.

Quanto aos revestimentos de PVD, estes devem possuir uma série de requisitos para potenciais revestimentos decorativos tais como: cor atrativa, resistência ao desgaste e boa adesão. Estes requisitos tornam-se cada vez mais complicados de atingir devido aos baixos preços impostos pelo mercado. Entre as diversas técnicas de PVD, a técnica de sputtering por magnetrão é das mais reconhecidas, pela sua maior facilidade em transpor o trabalho laboratorial para a escala industrial, assim como a simplicidade dos parâmetros que necessitam de ser manipulados durante uma deposição e também pela possibilidade de revestir peças em três dimensões. Como as temperaturas de deposição são inferiores a 200° é possível também revestir alguns polímeros.

A técnica utilizada para efetuar os revestimentos durante este trabalho foi a reative magnetron sputtering ou pulverização catódica reativa em magnetrão com fontes de corrente contínua (DC) ou rádio frequência (RF). De seguida serão expostas algumas considerações que ajudam a perceber o processo usado.

6.2 Propriedades Óticas

Um filme fino pode refletir, absorver ou transmitir a luz, de modo diferente para cada comprimento de onda da radiação incidente. O modo como interfere com a luz incidente depende das características do filme, principalmente da composição química e da estrutura.

Em consequência dessa interação com a luz, terá diferente coeficiente de absorção, índice de refração e cor [5] [9]. Na absorção os fotões do feixe de luz interagem com os átomos ou moléculas e são absorvidos por estes, já na transmissão existe passagem do feixe de luz como por exemplo através do vidro, a distribuição espectral do feixe de luz mantém-se inalterada após a passagem se a transmissão for 100%. Se o meio contém materiais absorventes (ex., corantes), uma parte da luz é absorvida e a restante transmitida [10,11].

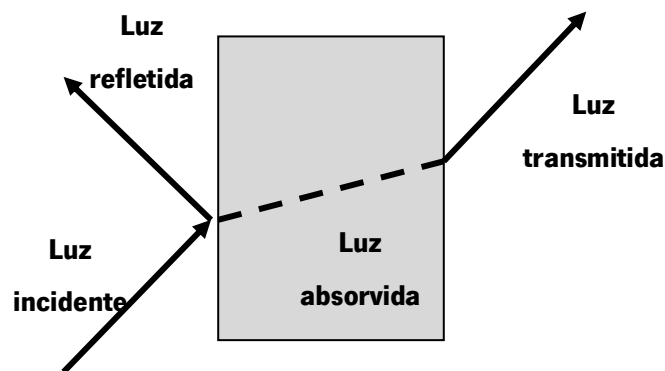



Figura 6.2 Interação da luz com matéria

6.2.1 Reflexão Especular e difusa

Os fotões embatem numa superfície lisa segundo um ângulo de incidência e são refletidos segundo um ângulo de reflexão igual ao de incidência, já na reflexão difusa os fotões são refletidos mas numa superfície irregular ou por pequenas partículas, sendo que aqui a reflexão é multi-direcional [10].

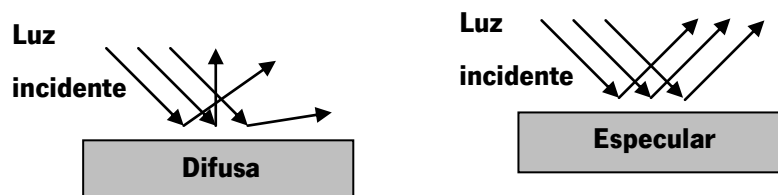



Figura 6.3 Reflexão especular e difusa

6.2.2 Coordenadas de cor

A radiação eletromagnética pode interagir de várias formas com a matéria, algumas delas já descritas acima, sendo possível decifrar várias propriedades da superfície, como o seu aspeto superficial e do próprio material como a sua transparência [10]. A radiação incidente influencia a “cor” que pode ser entendida como a perceção que temos da radiação que é emitida, refletida ou difundida pelo objeto ou meio em causa.

Como a cor não é a propriedade de um objeto e depende da luz que nele incide, para a poder caracterizar, tem de haver um sistema padronizado (Luz incidente perfeitamente caracterizada, etc.). Há vários sistemas de caracterização de cor. Um dos sistemas mais usados é o sistema CIELab. A cor pode ser quantificada usando as coordenadas ou parâmetros de cor L*, a* e b*. O parâmetro L* representa a luminosidade que tem valores sempre positivos e varia entre 0 e 100, o parâmetro a* indica uma coordenada de cor entre o vermelho e o verde, por fim o parâmetro b* representa um parâmetro de cor entre o amarelo e o azul [5]. Quanto mais positivos ou negativos, forem os valores dos parâmetros a* e b*, mais saturadas são as cores. No ponto 7.5.1 será explicado o funcionamento do espectrofotómetro e como se podem obter as coordenadas L*,a*,b*.
Com o conhecimento destas três coordenadas fica caracterizada a cor do objeto.

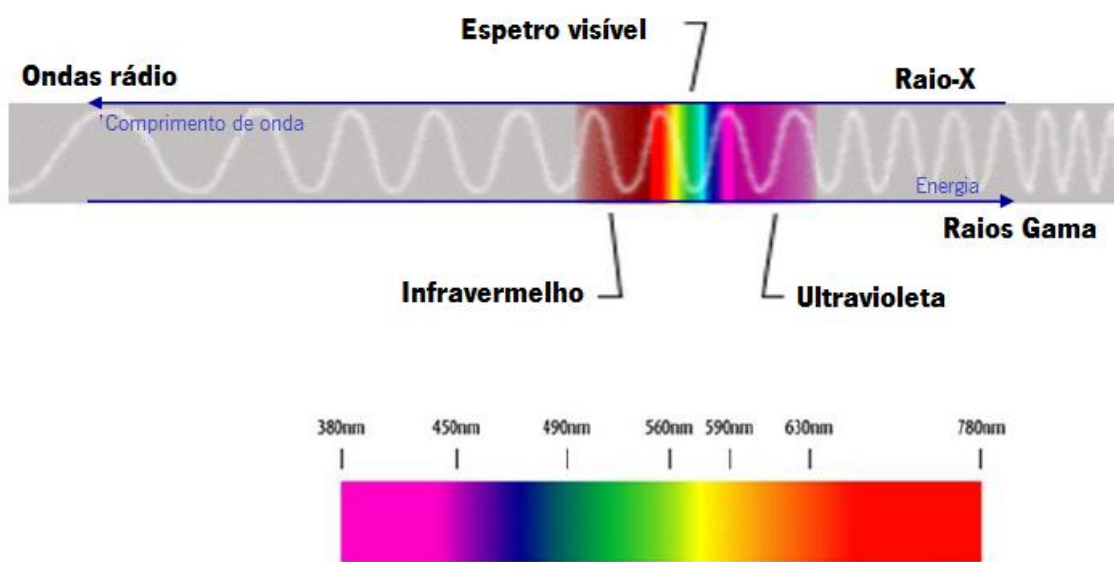



Figura 6.3 Tipo de radiação do espectro eletromagnético e zona visível

6.3 Resistência à corrosão

A resistência á corrosão é definida como sendo um ataque ao material devido ao contacto com o seu meio, resultando assim na deterioração das suas propriedades [22,23] normalmente corrosão está relacionada com uma reação eletroquímica com um ambiente gasoso ou liquido. A corrosão pode ser homogénea afetando toda a superfície ou localizada, por exemplo numa peça revestida pode ser afetado o revestimento na sua totalidade ou o substrato num ponto localizado, isto depende da qualidade do revestimento e substrato [24]

Diferentes ambientes podem causar distintos tipos de corrosão que podem variar na aparência ou nos mecanismos de corrosão. Quanto à aparência, esta pode ser: uniforme, intergranular, picada e fissuras.

Quanto aos mecanismos, estes podem ser: corrosão galvânica, fissuração por tensão, eletrolítica e fadiga.

Filmes finos depositados por pulverização catódica regularmente apresentam poros e fendas através dos quais se pode iniciar a corrosão do material do substrato.

7 Conceitos básicos sobre as técnicas e equipamentos utilizadas

7.1 Deposição Física em Fase de Vapor (PVD)

Processos PVD são processos onde o material é vaporizado de uma fonte sólida ou líquida em forma de átomos ou moléculas, que são transportados no estado de vapor através do vácuo ou de um ambiente gasoso de baixa pressão (eventualmente com plasma) até ao substrato [5]. Existem vários processos PVD como por exemplo, evaporação, pulverização catódica (“Sputtering”) e evaporação assistida (“Ion Plating”), sendo que a evaporação assistida é um processo híbrido [3].

7.1.1 Pulverização Catódica (“Sputtering”)

Esta técnica é bastante usada para depositar materiais semicondutores em revestimentos para substratos de diferentes tipos tais como, metálicos, cerâmicos ou poliméricos. São utilizados também em revestimentos antirreflexo, filmes magnéticos, filmes lubrificantes a seco, revestimentos decorativos, entre outros [5].

Quando se aplica uma diferença de potencial, cria-se um campo elétrico sobre o alvo (Cátodo) e sobre ele estabelece-se uma descarga elétrica luminosa (plasma). Nestas condições os iões originados pela descarga do plasma são acelerados e orientados no sentido do cátodo. Inversamente, os electrões dirigem-se para o ânodo e pelo caminho colidem com os átomos do gás de trabalho ionizando-os positivamente [5] [6]. O impacto do ião estabelece uma cadeia de colisões, havendo transferência de momento linear entre o ião e os átomos da superfície e de seguida para outros átomos adjacentes, levando eventualmente à ejeção de um (ou mais) átomo(s) da matriz (alvo), ou seja, o átomo é pulverizado e estamos perante um processo de pulverização [4] [2].

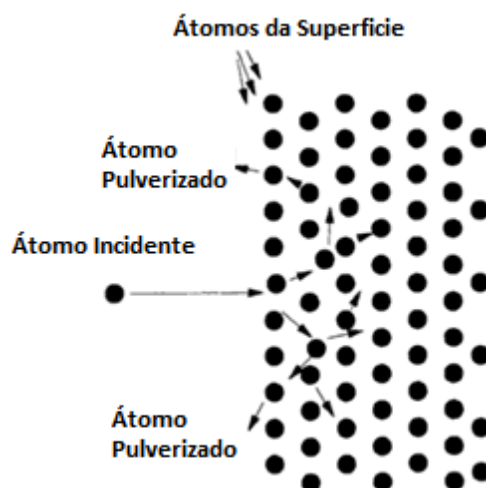



Figura 7.1 Ilustração do processo de pulverização física [7]

Não havendo gases reativos, os átomos pulverizados são os do material do alvo para o crescimento do filme na superfície do substrato. No caso de gases reativos, esses átomos reagem com os átomos ou moléculas do gás. As partículas energéticas que colidem com o alvo são iões de um gás inerte e que são acelerados pelo campo elétrico.

Por conveniência, podemos dividir os processos de pulverização em quatro categorias: DC, RF, magnetrão e reativa, havendo por vezes uma combinação entre elas [4].

A pulverização utilizando uma fonte DC só é possível para alvos constituídos de materiais condutores. Quando se utilizam alvos isoladores ou com condutividade reduzida, como é o caso do alvo de Si, existe acumulação de carga positiva na sua superfície (devido à

colisão dos iões do gás de trabalho), aumentando o potencial da mesma, levando à extinção da descarga.

Aqui surge a utilização das fontes de radiofrequência, onde o potencial do alvo é periodicamente invertido e sendo assim em cada parte do ciclo são atraídos os iões ou os eletrões alternadamente [5]. A mobilidade dos eletrões é maior do que a dos iões por isso durante as meias ondas serão atraídos mais eletrões do que iões para a superfície do alvo, o que resulta na formação, em média, de um potencial negativo na superfície deste e num processo de auto polarização os iões passarão a ser atraídos mais pelo potencial negativo induzido do que pelo potencial RF propriamente dito, fazendo com que seja possível pulverizar qualquer material independentemente da sua resistividade [4]. Uma das desvantagens deste processo é o facto de a maioria dos materiais eletricamente isolantes ter uma baixa condutividade térmica e elevado coeficiente de expansão térmica e são normalmente materiais frágeis. Como a maioria da energia de bombardeamento produz calor, significa que podem ser gerados altos gradientes térmicos o que leva à fratura do alvo se forem usados elevados níveis de potência. Processos deste tipo com elevadas taxas de deposição, normalmente apenas se conseguem recorrendo a alvos com baixo coeficiente de expansão térmico e que não são tão suscetíveis de sofrer choque térmico, como no caso de alvos de silício.

7.1.2 Pulverização Catódica Reativa

Com o processo de pulverização catódica podemos obter filmes finos de elementos simples, ligas ou compostos. Em pulverização catódica reativa, filmes finos compostos são depositados no substrato pela pulverização dos átomos a partir do alvo na presença de um gás reativo, normalmente misturado com o gás de trabalho [4]. A função do gás reativo é reagir com os átomos pulverizados do alvo, formando assim o filme composto. Este processo é geralmente utilizado para depositar filmes de óxido (e.g. Al_2O_3, SiO_2), nitreto (e.g. TaN, TiN), carboneto (e.g. TiC, SiC), entre outros, recorrendo a gases reativos que podem estar na forma de moléculas (e.g. N_2, O_2) ou ser “ativados” para formar uma espécie quimicamente mais reativa ou mais fácil de ser absorvida [5] [1] [7].

7.1.3 Pulverização Catódica em Magnetrão

O processo de pulverização catódica é conhecido há muitos anos e já foi usado com sucesso para depositar vários tipos de materiais, no entanto o processo de pulverização básico apresenta normalmente uma baixa taxa de deposição e uma baixa eficiência de ionização do plasma, sendo alguns dos fatores que levam a um aquecimento excessivo do substrato. A incorporação de magnetrões veio limitar este problema. Este processo de pulverização é o mais utilizado comercialmente. Dos métodos dentro desta categoria e a principal razão para o seu sucesso são as altas taxas de deposição alcançadas (e.g. até 1 μm /min para o Al) [4]. Neste projeto foi utilizado o magnetrão de forma planar que permite aplicar um campo magnético paralelo ao alvo e perpendicular ao campo elétrico, fazendo com que os eletrões sejam deflectidos ficando de certa forma confinados a zonas próximas do alvo. Este alto fluxo de eletrões cria um plasma igualmente denso de onde podem ser extraídos iões para o processo de pulverização, aumentando a eficiência da ionização [4] [5].

Uma desvantagem deste tipo de configuração é o facto do plasma não se distribuir de forma uniforme pela superfície do alvo, o que implica que a pulverização do material do alvo também não seja uniforme, formando-se uma espécie de pista de erosão que coincide com a zona onde a ionização do plasma é mais intensa, às vezes apenas é utilizado 10-30% do material do alvo antes de este ser inutilizado [5].

7.2 Limpeza por Pulverização (“Etching”-“Sputter Cleaning”)

Este processo utiliza pulverização física para remover um pouco da camada superficial do substrato que pode conter contaminantes provenientes, por exemplo do polimento da amostra ou apenas pelo simples contacto com o ambiente. Este processo pode ser facilmente integrado no processo de deposição e permite que não exista praticamente tempo para contaminação entre a limpeza e a deposição [5]. O cátodo passa a ser o porta-substratos e as potências utilizadas também serão necessariamente menores para não remover material em excesso.

7.3 Sistema de deposição utilizado

O sistema de pulverização catódica utilizado no decorrer da realização desta tese foi adquirido em 2011 pelo Laboratório Interdisciplinar de Materiais Funcionais, situado na Universidade do Minho, Campus de Azurém, à empresa CIFIAL. Atualmente no laboratório, já foram registadas mais de 200 deposições, as quais são todas registadas em papel e de seguida arquivados em formato digital numa base de dados realizada em Access de forma a poder consultar os dados de deposições anteriores de forma facilitada e rápida.

O equipamento é constituindo essencialmente por duas bombas mecânicas em serie e uma bomba difusora, e uma câmara cilíndrica apresentando dimensões semi-industriais aproximadas de 115 cm de altura e 40 cm de diâmetro. Apresenta capacidade para 3 alvos em funcionamento separado ou simultâneo que ocupam toda a altura da máquina (Figura 7.2 e 7.3). Apresenta um sistema que permite a rotação das peças em torno de um eixo ou em rotação tipo planetário. Uma vez que presentemente a máquina não é utlizada de uma forma industrial para a produção de peças em grande quantidade, os alvos montados na mesma são de materiais diferentes tornando-se assim numa máquina mais versátil, mas com um processo mais lento, uma vez que a colocação de alvos iguais aumenta a taxa de deposição, obtendo-se assim revestimentos mais rápidos. De forma a conseguir uma deposição uniforme em todos os substratos utilizados, o porta amostras, situado no centro da câmara, apresenta duas possibilidades de movimento, rotação sobre o seu eixo e movimento tipo planetário, sendo que no laboratório apenas trabalhamos com um alvo de cada vez. No primeiro caso a amostra apenas sofre deposição quando passa em frente ao alvo sendo sempre á mesma distância do mesmo, no segundo caso a peça encontra-se com a mesma face voltada para o alvo em distâncias variadas durante a deposição. Este segundo movimento é mais indicado para peças de geometrias complexas. Na primeira fase do trabalho para revestir chapas de alumínio e amostras circulares de inox, ambas com espessura inferior a 1 mm utilizou-se o método rotativo e para revestir perfis de alumino com uma geometria mais complexa foi utilizado o sistema planetário. Durante o decorrer da investigação foram utilizados diferentes tipos de alvos, tais como Titânio, Crómio e Zircónio.

Por fim e de forma a aumentar as possibilidades de deposição montou-se um alvo de alumínio. De entre vários parâmetros reguláveis, tais como a pressão de trabalho, parâmetros

elétricos no alvo e porta amostras, tipo de movimento das amostras, é ainda possível adicionar e controlar o fluxo dos gases existentes, tais como o Árgon, Oxigénio, Azoto, Acetileno e uma mistura de N_2O_2, podendo ser incluídos na câmara de forma individual ou em simultâneo (Figura 7.4). O vácuo máximo registado foi de aproximadamente 8x10^{-6} mbar após 3 dias de vácuo (fim de semana), em condições normais de trabalho, que corresponde a uma deposição por dia, consegue obter-se vácuo na ordem dos 1,5 x 10^{-5} mbar. Os controladores de fluxo são de diferentes capacidades por isso de forma a simplificar a transposição e discussão de valores entre diferentes equipamentos será sempre feita a conversão de percentagem para sccm (*standard cubic centimeter per minute*), o controlador de fluxo do árgon é de 1000 sccm e os controladores do azoto e acetileno, ambos de 50 sccm.

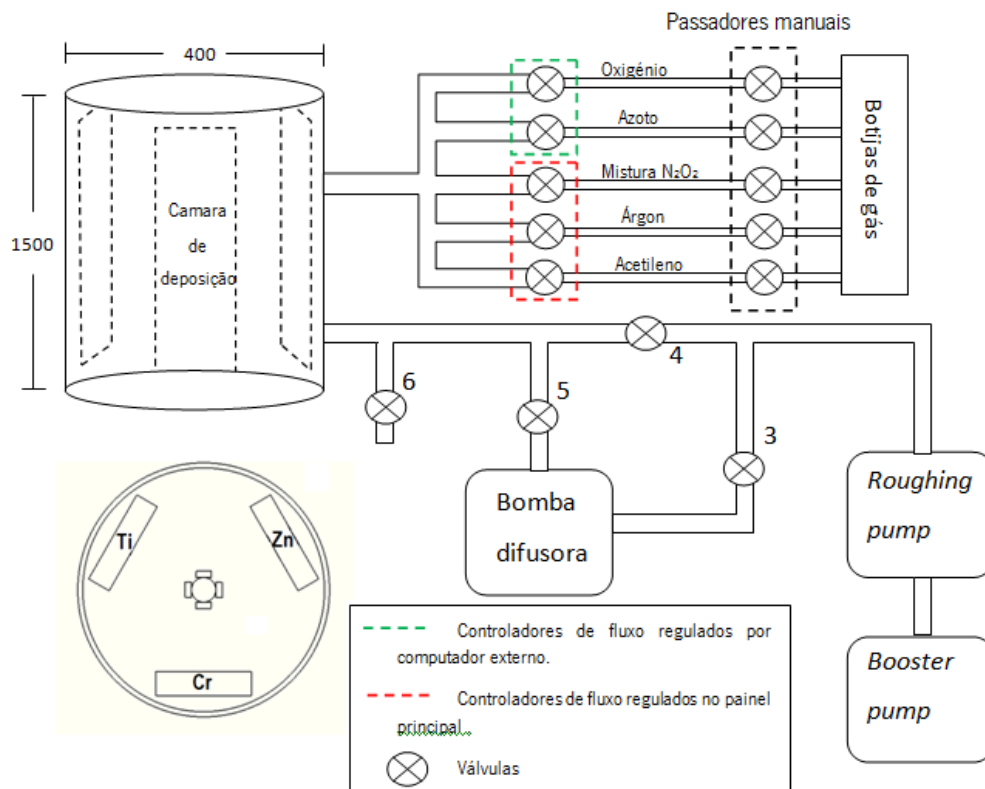



Figura 7.2 Esquema do sistema de vácuo

Figura 7.3 Camara de deposição

Figura 7.4 Passadores dos diferentes gases

7.4 Ensaios de caracterização

Os ensaios de otimização visam conhecer as propriedades dos filmes e relacioná-las com os parâmetros de deposição. Os ensaios de aplicação permitem verificar a viabilidade de um revestimento para uma determinada aplicação ou encontrar possíveis aplicações para um revestimento já existente, estes distinguem-se dos anteriores pois são mais específicos.

- Medição da cor segundo o método de cores CieL*a*b* utilizando um espectrofotômetro da marca Shimadzu localizado no Laboratório de materiais funcionais sendo possível determinar quais as cores obtidas em função dos parâmetros de deposição utilizados e estudar a reprodutibilidade do processo calculando a diferença das coordenadas de cor de uma amostra em relação a outra (ΔE);
- Medição da espessura do filme utilizando o teste da calote do laboratório de materiais funcionais;
- Teste de resistência ao desgaste utilizando um ensaio que permite quantificar o desgaste, criado na Universidade do Minho. Para tal sujeitam-se as amostras a um desgaste acelerado e observa-se a quantidade de riscos com auxílio do microscópio.

Recorrendo ao programa de tratamento de imagem "ImageJ" é possível determinar a quantidade de riscos.

- A resistência à corrosão, utilizando vários reagentes químicos, alguns listados pela CIFIAL para verificar a possível aplicação dos mesmos em louças sanitárias.
- Conjunto de testes realizados na empresa Termolaca, realizados com os nossos revestimentos depositados sobre as chapas de alumínio fornecidas pela empresa. Todos estes ensaios são normalizados e realizados por duas pessoas de forma a garantir um consenso nas avaliações de caracter qualitativo. Estes ensaios correspondem aos ensaios da Qualicoat e são utilizados para caracterizar revestimentos termolacado.

A empresa escolheu realizar esses ensaios como uma forma de avaliar e comparar os revestimentos PVD em relação aos revestimentos termolacados.

- Embutimento, consiste em causar uma deformação na amostra aplicando uma carga, de seguida com o auxílio de fita adesiva verifica-se se há ou não remoção do revestimento. Os resultados são Fissurou/Não fissurou (F ou NF)
- Queda de uma massa, consiste em deixar cair um punção com um diâmetro de 15,9 mm e uma energia de 2,5 Nm sobre o revestimento e verificar se existe fratura ou não do filme. Os resultados são Fissurou/Não fissurou (F ou NF)

- Resistência à fissuração por dobragem com mandril cilíndrico de 5 mm, consiste em dobrar uma amostra em torno de um mandril, e verificar se existe fratura ou não do filme a olho nu. Os resultados são Fissurou/Não fissurou (F ou NF)

- Teste Machu serve para avaliar a resistência a corrosão de forma acelerada, do revestimento, a frente neste relatório no capítulo ssss sera descrito o método de realização deste ensaio de forma mais aprofundada. O método de avaliação é apresentado no próximo capítulo

- Aderência sobre um entalhe feito no revestimento, (figura machu) é colocada uma fita adesiva esta deverá estar conforme com a norma (força de aderência = (10±1) N para uma largura de 50 mm). Após a remoção da fita não deve haver fissuração do revestimento. O sistema de avaliação é o mesmo do teste Machu e é descrito no capítulo seguinte.

- Desgaste, este ensaio não faz parte das normas da Qualicoat, no entanto também foi realizado por ser um teste realizado pela empresa, consiste em passar uma lixa com granulometria de 140 de forma manual. O método de avaliação consiste em verificar se o revestimento é removido deixando o substrato visível.

7.5 Descrição dos ensaios realizados

7.5.1 Medição da Reflectância e cor

As medições da reflectância foram realizadas com o espectrofotômetro da marca SHIMADZU que se encontra no laboratório. Esse equipamento permite medir reflectância e transmitância, difusa e total, conforme os tipos de arranjos óticos disponíveis quando equipado com a esfera integradora. O sistema ótico da esfera integradora que foi utilizado, (Figura 7.5), funciona do seguinte modo: o feixe de radiação incide na amostra e na referência, não segundo a normal, mas fazendo um pequeno ângulo (cerca de 8°).

Atendendo ao diâmetro da esfera e aos pequenos orifícios por onde entram os feixes da amostra e da referência, compreende-se que, com esta geometria, a reflectância especular bem como a difusa sejam detetadas. Obtém-se assim a reflectância total da amostra, após ter traçado uma linha de base (100% de reflectância) com a referência padrão de sulfato de bário, $BaSO_4$ (quase totalmente refletor) na posição da referência e da amostra.

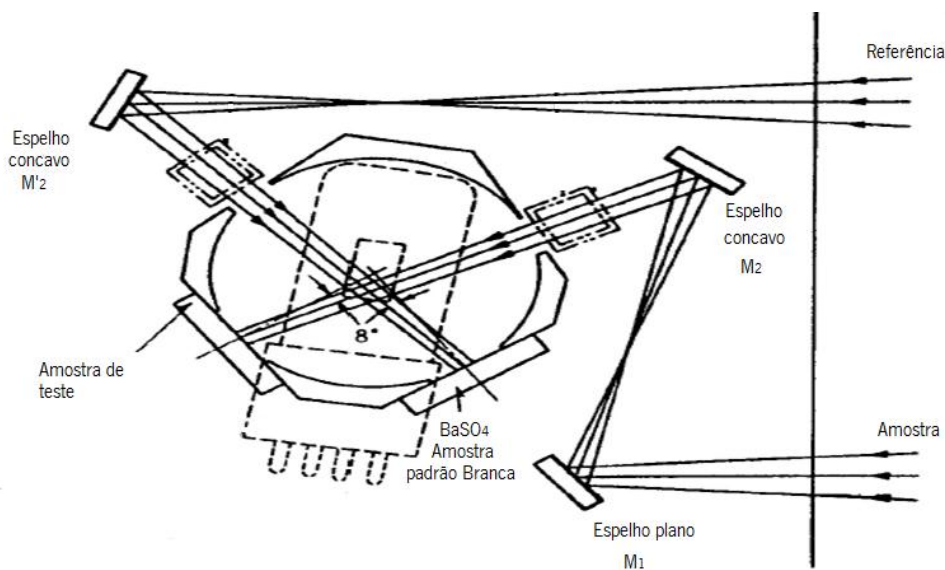



Figura 7.5 Esquema de funcionamento do espectrómetro [25]

É possível colocar uma pequena cunha no suporte da amostra refletora, de modo que a incidência do feixe seja aproximadamente normal à superfície da amostra. Desta forma, a maior parte da radiação refletida especularmente é retirada pelo orifício por onde entra o feixe incidente e não é portanto detetada. Desta forma mede-se apenas a reflectância difusa.

A reflectância especular é a predominante nas superfícies espelhadas. Em todas as outras superfícies opacas, é a reflectância difusa que predomina. A luz transmitida pode também ser detetada com esfera integradora, desde que a amostra não seja totalmente opaca. Se a amostra for um líquido coloca-se numa célula de vidro ou de quartzo, na posição assinalada na figura por "Amostra de teste". Se for um sólido coloca-se, na mesma posição, num suporte adequado. Fazem-se assim medidas de transmitância total uma vez que é detetada a radiação transmitida especularmente e também a difundida. Em amostras "límpidas", pouco difusoras, esta medida de transmitância (total) coincide com a transmitância medida sem esfera integradora (transmitância especular). Dependendo dos acessórios que estiverem montados no seu interior, para as medições de reflectância, que são necessárias para medir a cor, coloca-se no interior do aparelho uma peça designada por esfera de integração. O equipamento incide sobre a amostra um feixe de luz com diferentes comprimentos de onda dentro do intervalo de luz visível, entre 400 e 720 nm e regista a

reflectância para cada comprimento de onda. Exportando esses valores para um programa de medição de cor é possível obter as coordenadas de cor segundo os parâmetros colorimétricos L*, a* e b* determinados pela CIE (Comission International de l'Eclairage) Esses parâmetros representam os eixos de um diagrama tridimensional. Valores positivos de a* indicam cores vermelhas, enquanto que valores negativos representam cores verdes. Da mesma forma, valores positivos de b* demonstram cores amarelas e valores negativos demonstram cores azuis. L* é uma medida da escala de cinza, entre o preto e o branco, em uma faixa de medida que varia de 0 – 100. O encontro dos três valores define uma cor. O ângulo de observação considerado é de 10º e o iluminante é o D65 que simula as condições da luz solar. Este procedimento é realizado em 3 pontos distintos da amostra o que nos pretende ter uma ideia da uniformidade da cor ao longo da amostra.

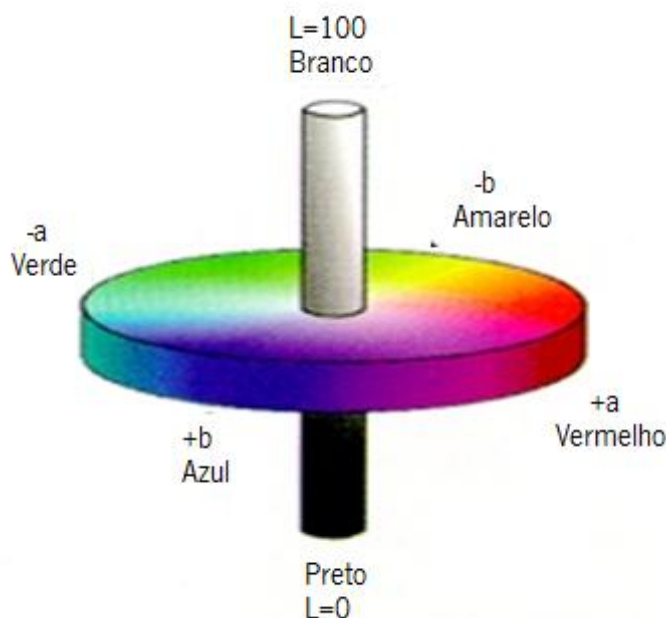



Figura 7.6 Coordenadas de cor CieLab

Para este ensaio as amostras devem ter um diâmetro de aproximadamente 25 mm de maneira a que caibam na mascara par a que toda a amostra seja irradiada pelo feixe e para permitir que a porta do equipamento possa ser fechada, pois verificou-se durante os ensaios que se a porta não estiver corretamente fechada os valores são afetados.

7.5.2 Teste da calote (ball cratering)

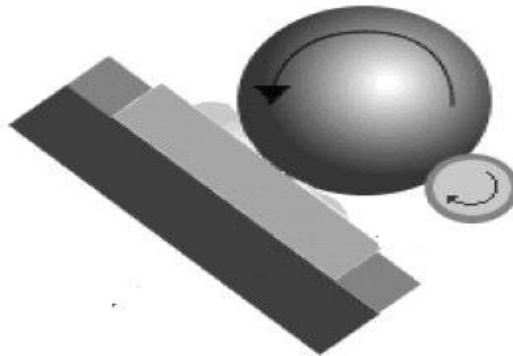



Figura 7.7 Funcionamento do teste da calote

O teste da calote é realizado no equipamento designado por calotest da csm instruments que faz parte dos equipamentos do laboratório, é constituído por um suporte de amostras, um eixo movido por um motor com velocidade de rotação e tempo reguláveis. É um teste simples, rápido porem destrutivo utilizado para medir a espessura dos filmes. Para realizar esse teste uma esfera de aço inox molhada com uma solução com partículas abrasivas é colocada a rodar com uma e velocidade e tempo otimizados para cada tipo de amostra sobre a amostra a estudar.

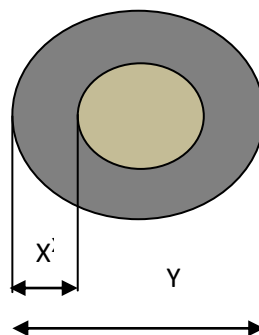
A rotação da esfera sobre a amostra vai desgastar o filme até deixar o substrato visível, formando uma espécie de cratera, recorrendo ao microscópio fotografa-se essa cratera, após tratamento de imagem utilizando o software imageJ é possível determinar o diâmetro da cratera formada. Através da seguinte relação é possível determinar a espessura do filme com uma precisão de 1%, no caso do presente estudo o erro é determinado pelo desvio padrão a média da espessura medida em 3 calotes.

$$\text{espessura} = \frac{x \times y}{\emptyset_{(\text{esfera})}}$$

Figura 7.8 Medição da espessura utilizando o teste da calote

Este ensaio foi utlizado para a medição da taxa de deposição dos diversos revestimentos realizados, apos conhecer a espessura de filme depositada em mícron e o tempo de deposição, dividindo um pelo outro obtém-se a taxa de deposição, em mícron por segundo. Com o conhecimento da taxa de deposição pode ser feito um revestimento com uma espessura desejada simplesmente controlando o tempo de deposição uma vez que se todos os parâmetros se mantiverem iguais a variação de espessura em função do tempo é linear.

7.5.3 Teste de corrosão

Este teste consiste em colocar uma gota do reagente a estudar sobre a peça revestida e verificar se existe alteração da cor ou levantamento do filme apos um determinado tempo, existem uma grande variedade de reagentes a estudar, serão estudados apenas alguns dos reagentes, incluindo alguns considerados problemáticos em determinadas aplicações e pela empresa Cifial, não só devido ao excesso de tempo que levaria e a quantidade de amostras que seriam necessárias mas sobretudo numa tentativa de tentar encontrar uma solução para a empresa em questão. Os reagentes "problemáticos" são o Listerine e ácido fosfórico a 85%, também foram testados soluções que simulam o efeito das chuvas ácidas (ácido sulfúrico) e suor artificial.

Após o tempo estipulado as amostras são limpas e classificadas com uma nota entre 1 a 5 segundo uma escala de corrosão em que:

1 - Não apresenta qualquer desgaste;

2 - Aureola de descoloração quase impercetível;

3 - Marca de descoloração visível;

4- Descoloração acentuada com possíveis pequenas falhas adesivas;

5 - Remoção completa do revestimento.

Figura 7.9 Classificação do teste de corrosão

Este teste realizou-se sobre diferentes tipos de amostras, de alumínio fornecidas pela Termolaca com vista a estudar a resistência dos revestimentos de alumínio a agentes corrosivos naturais, amostras de Inox que podem ser utilizadas em joalharia, onde é testada por exemplo a resistência ao suor e também amostras cerâmicas, fornecidas pela Cifial sendo de dois tipos diferentes, grés e vítreo, ambas apresentam um cor branca e um acabamento superficial brilhante e liso.

7.5.4 Teste de desgaste

O teste de desgaste proposto é um teste desenvolvido recentemente na universidade do Minho que permite quantificar o desgaste, o teste simula o desgaste a que os objetos estão sujeitos no dia-a-dia de uma forma acelerada. O teste é realizado no laboratório de materiais funcionais e é constituído por um motor, reóstato para controlar a velocidade de rotação e frasco com objetos de desgaste, (carga).

As peças a estudar são colocadas dentro de um frasco, juntamente com outros objetos, em rotação. Os objetos que constituem a carga são:

- 1 Chave pequena
- 2 Moedas de 5 cêntimos
- 2 Moedas de 2 cêntimos
- 2 Moedas de 1 cêntimo
- 1 Peça cerâmica
- 1 Peça bronze (2x2 cm)
- 1 Peça de inox (2x2 cm)
- 3 Pedaços de tecido algodão (3x3cm)

Após o tempo de rotação definido as pecas são retiradas do frascos e observadas ao microscópio, são tiradas várias fotos á peça para posterior tratamento num programa de análise de imagem que permite quantificar a área de riscos, image J (Figuras 7.10 e 7.11)

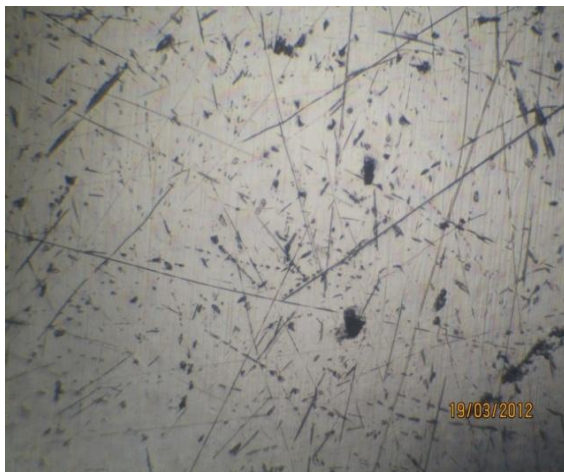
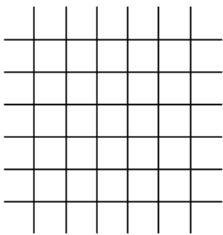
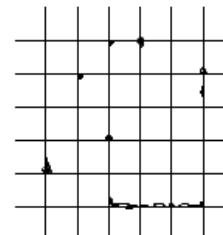
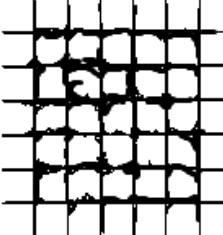
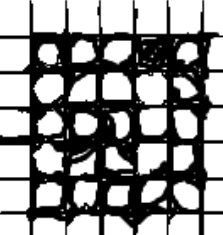



Figura 7.10 Foto tirada através do microscópio após o teste de desgaste

Figura 7.11 Foto tirada através do microscópio após o teste de desgaste com tratamento de imagem

Para este ensaio apenas podem ser analisadas amostras polidas, para que a zona polida possa refletir a luz, aparecendo assim como zona em cinza, destacando-se assim os riscos que não refletem a luz aparecendo a preto na foto.

Porém estas áreas a preto não representam falhas adesivas ou substrato visível, o que por vezes não altera a cor da peça mas apenas tem influência no brilho, a peça torna-se mais fosca.

Outra avaliação que pode ser feita é a medição das falhas adesivas, em que se mede a não a área a preto mas sim a área a branco.

Este método de método de quantificação de riscos, como referi anteriormente, apenas resulta se a amostra estiver polida, caso contrário a quantidade de riscos são tantas que se torna impossível distinguir quais os riscos que estavam antes e apos o ensaio. Este é o caso dos perfis de alumínio que são obtidos por extrusão, tendo muitas marcas (riscos da fieira), o que torna a caracterização por este método impossível. Em alternativa é possível fazer uma comparação visual onde se pode distinguir 3 casos distintos, as amostras que não apresentaram alteração de cor, as amostras que apenas perderam brilho e as que apresentam falhas adesivas (pontos de substrato visível), neste ultimo caso ainda é possível quantificar a densidade de pontos, calculando a área de pontos brancos por área analisada.

7.5.5 Testes realizados na Termolaca

7.5.5.1 Ensaio Machu

Antes da imersão na solução, a amostra deve ser feita uma incisão em cruz com uma largura de 1 mm, na superfície significativa, com uma ferramenta especial para cortar o revestimento até atingir o metal. Na tabela 7.1 encontra-se o método de classificação das amostras.

Tabela 7.1 Método de avaliação do ensaio Machu

Descrição	Aspeto	Nota ISO/ASTM
As arestas dos cortes estão completamente definidos; Nenhum dos quadrados da rede foi removido.		0/5B
Alguma remoção de revestimento junto as intersecções dos cortes; A área afetada junto ao cruzamento é inferior a 5%.		1/4B
O revestimento tem escamação ao longo das arestas e/ou das arestas dos cortes; A área de escamação afetada é superior a 5% mas inferior a 15%.		2/3B
O revestimento foi removido ao longo das arestas dos cortes em forma em forma de pedaços ou em fitas, e/ou escamou entre os quadrados; Uma área superior a 15 % mas inferior a 35% é afetada.		3/2B

O revestimento escamou ao longo das arestas em largas fitas e/ou alguns quadrados foram removidos parcialmente ou totalmente; Uma área superior a 35 % mas inferior a 65% é afetada.		4/1B
Todo o grau de escamação superior que não possa ser classificada nos parâmetros anteriores.		5/0B

A Solução do ensaio é composta por :

- NaCl 50 ± 1 g/l
- CH_3COOH (Glacial) 10 ± 1 ml/l
- H_2O_2 (30%) 5 ± 1 ml/l
- Temperatura 37 °C ± 1°C
- Tempo de ensaio 48 ± 0,5 Horas

O pH da solução deve situar-se entre 3, 0 e 3,3. Apos 24 horas, devem juntar-se mais 5 ml/l de Peroxido de hidrogénio (H2O2 30 %) e corrigir o pH com ácido acético glacial ou soda cáustica. Deve ser preparada uma nova solução para cada ensaio.

7.5.5.2 Embutimento

Os ensaios de embutimento são realizados por meio de dispositivos acoplados a um equipamento que transmite força. A chapa a ser ensaiada é presa entre uma matriz e um anel de fixação, que tem por finalidade impedir que o material deslize para dentro da matriz.

Depois da chapa ser fixada, um punção aplica uma carga que força a chapa a se abaular. Após a deformação mecânica aplica-se uma fita adesiva sobre a face revestida do painel de ensaio, cobrindo a superfície pressionando firmemente contra o revestimento para eliminar vazios ou bolsas de ar. Passado um minuto, retirar a fita de um só golpe perpendicularmente à superfície do painel.

8 Metodologia

8.1 Preparação dos Equipamentos

Antes de realizar os ensaios foi necessário rever o equipamento, pois o equipamento esteve presente num incêndio o que levou a danificação de alguns equipamentos, outros ficaram separados dos seus acessórios, foi então necessário limpar, consertar e organizar o equipamento.

O teste da calote necessário para medir a espessura dos filmes não funcionava, foi desmontado e identificado o problema, uma das escovas do motor estava partida. Após entrar em contacto com a empresa revendedora de motores daquele tipo foi necessário a compra de um motor novo para posteriormente voltar a montar no equipamento de calote.

O microscópio que serviu para observar os riscos nas amostras teve que ser limpo, com especial atenção uma vez que as lentes montadas no equipamento se encontravam com muita sujidade impossibilitando a passagem da luz através das mesmas, no mesmo ainda faltava o tubo para ligar a terceira ocular a uma câmara, para poder tirar fotos ao que é observado, foi maquinado no torno mecânico um tubo de rylene no qual foi incorporado uma lente para poder focar o alvo em observação, este tubo por um lado possibilita a obtenção das fotos e também confere suporte á maquina para maior estabilidade durante a captura das fotos.

Figura 8.1 Terceira ocular para captura de imagem

Como referido anteriormente para captura das imagens observadas no microscópio foi necessário uma máquina fotográfica que teve que ser comprada para esse efeito, comprou-se uma Canon Ixus 130.

Como não tinha experiencia em medições de espectroscopia nem na utilização da máquina presente no laboratório, para além da pesquisa bibliográfica da minha parte, participei numa formação dada pelo engenheiro Paulo, da Izasa, representante da marca do espectrofotômetro, Shimadzu. Esta foi muito importante para perceber o funcionamento do equipamento e dos programas informáticos para medir reflectância e cor.

Para realizar deposições de alumínio compraram-se barras de alumínio para serem colocadas num alvo de titânio gasto, de forma assim a poupar dinheiro na compra de um alvo novo de alumínio e reutilizando um alvo gasto, foi necessário aprender a utilizar a fresadora, pois como se tratava de um processo muito longo para ser realizado pelo técnico das oficinas, para poder maquinar o alvo de titânio de forma a encaixar as barras de alumínio.

8.2 Elaboração de uma metodologia de caracterização de filmes finos

Para a posterior utilização de futuros alunos ou demais utilizadores do laboratório esta tese funcionará também como um manual detalhado de algumas técnicas para a caracterização de filmes finos.

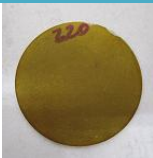
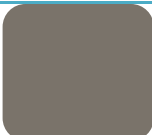
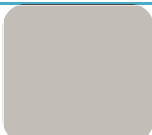
O primeiro paço essencial para uma boa caracterização dos revestimentos consiste na preparação das amostras antes de realizar a deposição, antes, durante e apos o processo de deposição é importante o registo de alguns parâmetros e observações, Apos retirar as peças da maquina recomenda-se que sejam realizados de preferência manipulações não destrutivas, como por exemplo a medição da cor e registo fotográfico das peças, caso seja necessário o teste da calote e de corrosão podem ser feito de seguida pois apenas danificam a amostra em pontos específicos e individualizados, deixando para ultimo o ensaio de desgaste que danifica a toda a superfície da amostra de forma aleatória. Testes como a dobragem devem ser feitos em amostras separadas.

8.3 Preparação das amostras

Antes de serem revestidas as amostras metálicas são polidas e desengorduradas. As amostras cerâmicas devem estar completamente secas antes de serem introduzidas na camara de deposição, caso contrário o vácuo ideal demora mais tempo a ser atingido, caso seja necessário as amostras podem ser colocadas no forno para evaporar a água que nelas possa estar contida. O polimento das amostras tem um papel importante na realização dos ensaios, na medição da cor, na observação ao microscópio e também na resistência a corrosão. Durante este trabalho foram utilizados como substratos para deposição:

- Chapas de alumínio com dimensões (140x60x0,8mm) fornecidas pela empresa Termolaca com diferentes tipos de acabamento;
- Amostras circulares de aço inox com diâmetro de 25 mm e espessura de 0,5 mm;
- Amostras cerâmicas com dimensões (45x45x9mm) fornecidas pela empresa Cifial com acabamento superficial rugoso e liso.

8.4 Base de dados em Microsoft Access

Para um fácil acesso aos dados relativos as deposições e ensaios criou-se uma base de dados em Microsoft Access. Onde é possível, para alem dos resultados, consultar informação sobre os métodos de caracterização, escalas de avaliação dos resultados, dados sobre os materiais e fornecedores. Quanto aos resultados é possível ver uma listagem de todos os ensaios com a possibilidade de fazer buscas por diversas categorias para assim refinar os resultados e comparar facilmente resultados, também é possível pesquisar os ensaios pelo número de ensaio. Após selecionar um determinado número de ensaio é possível ver quais os parâmetros de deposição, em que materiais foi depositado, qual o objetivo e conclusões do ensaio, fotos das peças e resultados detalhados dos ensaios realizados.

9 Resultados

9.1 Medição da cor

Em todas as amostras em que existe uma cor homogénea à vista desarmada do revestimento, são medidas as coordenadas de cor para ficar gravado nos registos em Access para futura utilização e comparação.

Na tabela 9.1 estão apresentados alguns exemplos de medidas de cor realizadas em substratos de inox com um acabamento polido, pois as medidas de cor variam em função do material de base utilizado e do seu acabamento. Na tabela é possível ver o numero do ensaio, o tipo de material utilizado, o tempo de deposição em segundos, a pressão a qual o revestimento foi depositado, a percentagem de gás reativo utilizado, as coordenadas L*,a*,b*, a representação da cor utilizando as coordenadas de cor e a fotografia da respetiva peça revestida, por fim também constam as coordenadas de cor das amostras de aço inox.

Tabela 9.1 Resultados da medição da cor de alguns revestimentos

Cor	Tipo	Tempo (s)	Pressão (mbar)	Gás (Sccm)	L*a*b*	Previsualização	Amostra
Dourado (220)	TiN	600	0,0020	5,5	52 13 52		
Azul claro (178)	TiCON	1800	0,0020	Mistura 16 Acetileno 15	57 -7 -20		
Azul-escuro (163)	TiON	1800	0,0022	12			
Violeta claro (159)	TiON	600	0,0011	18	40 19 -15		

Violeta escuro (195)	TiO_2	1200	0,0018	17,5	18 30 -31		
Castanho (215)	TiN	3600	0,0013	5	58 10 17		
Cinza (148)	TiC	600	0,0026	75	49 1 6		
Cinza escuro (173)	TiCON	3600	0,0023	Mistura 14 Acetileno 22,5	41 2 1		
Aço inox	Não aplicável	Não aplicável	Não aplicável	Não Aplicável	77 1 4		

*mistura é composta por 8% de oxigénio e 92% de Azoto

Como foi acima referido uma das tarefas foi a realização de medições de cor, utilizando um espectrofotómetro, a importância de medir a cor deve-se ao facto de ser possível quantificar a cor, é assim possível referir uma cor pelas suas coordenadas L*a*b*, tendo um conjunto de coordenadas especifico para cada cor facilita o dialogo entre o laboratório e as empresas, outra utilização da medição da cor é medir o ΔE que compara duas medidas de cor, pode ser utilizado para medir a reprodutibilidade de uma processo como também pode ser utilizado como forma de quantificar o desgaste, quantificando qual a diferença de uma cor em relação a uma cor base.

Para cada amostra a cor foi medida em 3 pontos diferentes, nesta tabela apenas foram colocadas amostras com cor homogénea, tendo assim uma diferença entre medidas de ΔE inferior a 1, no caso de amostras com algum gradiente de cor as coordenadas apresentam valores com alguma diferença. Na base de dados em Access são colocadas todas as medidas, mesmo que muito próximas (com um erro de 0,5) para que um utilizador futuro analisando os resultados consiga perceber se a cor obtida utilizando umas determinadas propriedades foi

homogénea ou com algum gradiente mais ou menos acentuado. Para determinar se o gradiente é acentuado é pode ser utilizado a determinação do ΔE (Ver próximo ponto 9.1.1)

Através da realização destas medidas de cor e da formação recebida pelo Engenheiro Paulo da Izasa, representante da marca do equipamento em Portugal, permitiu-se obter algum conhecimento para a realização de um manual para a medição de cor.

9.1.1 As coordenadas de cor como medida de reprodutibilidade

A medição do ΔE de uma amostra serve para medir o quanto uma amostra se distingue de uma amostra padrão, no entanto essa análise pode ser mais precisa se for medido o ΔL*, Δa* e o Δb*, apresentado na figura 9.1 um pequeno programa em Excel que permite verificar qual a diferença entre duas amostras (Figura 9.2)

	Cor padrão	Cor a testar
L*	46,05	46,54
a*	-8,62	-6,96
b	-0,27	-0,65
	ΔE	1,77

L*	0,49	>0 mais claro <0 mais escuro
a*	1,66	>0 mais avermelhado <0 mais Esverdeado
b*	-0,38	>0 mais amarelado <0 mais azulado

Figura 9.1 Programa em Excel para cálculo da reprodutibilidade de cor

Figura 9.2 Amostras com os mesmos parâmetros de deposição

Neste exemplo existe variação uma variação de 0,49 na coordenada L*, na coordenada a* existe uma variação de 1,66, a amostra de teste é mais avermelhada do que a amostra padrão, já na coordenada b* a amostra de teste é 0,38 mais azulada do que a amostra de cor padrão. Na totalidade a cor das amostras variam de 1,77 unidades, de acordo com as normas da Qualicoat utilizadas para certificar revestimentos de termolacado em alumínio esse valor é considerado aceitável. Os valores de ΔE considerados aceitáveis variam entre 2 e 6 em função da cor em análise, para as cores nos tons azuis como foi o caso da amostra em questão os valores aceitáveis variam entre 4 e 5.

9.1.2 As coordenadas de cor como medida do desgaste.

Realizou-se um ensaio em que uma amostra de inox revestida, foi sujeita ao desgaste com auxilio de uma lixa de granulometria de 140 e as coordenadas de cor foram medidas entre cada passagem da lixa, aumentando o desgaste, a primeira medição corresponde à medição da cor sem qualquer tipo de desgaste e a ultima corresponde à amostra sem revestimento.

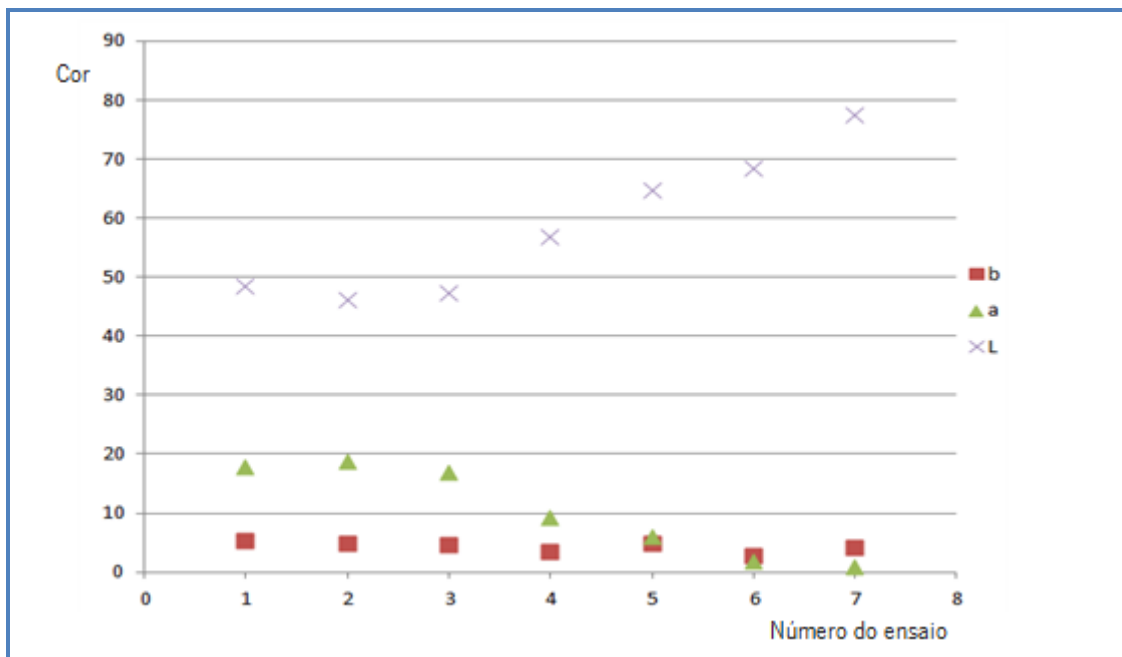



Gráfico 9.1 Gráfico das coordenadas de cor L*a*b* em função do desgaste de uma amostra

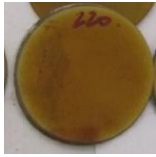
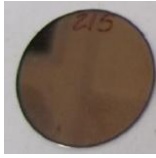
Após a análise do gráfico é possível verificar que existe uma alteração das coordenadas de cor, após o primeiro desgaste em que os riscos não penetram o revestimento na totalidade há uma perda de brilho da amostra, isto verifica-se através da descida do L* de 48 para 46, apos os outros desgastes, principalmente devido ao facto do substrato se tornar visível a cor varia convergindo para o ponto que corresponde as coordenadas de cor do substrato metálico.

9.1.3 Elaboração de uma palete de cores

Como o PVD possibilita um leque de cores muito vasto, verificou se a necessidade de estudar quais as cores que o equipamento permite obter, tendo em conta os alvos disponíveis, que são de titânio, crómio e zircónio. Os gases reativos disponíveis são o Oxigénio, Azoto, Acetileno (C_2 H_2), mistura (N_2O_2) ou combinação dos mesmos. O vácuo também pode ser um parâmetro para algumas cores sendo o máximo registado de aproximadamente 8 $x10^{-6}$ mbar apos 3 dias de vácuo (fim de semana), em condições normais de trabalho, que corresponde a uma deposição por dia, consegue obter se um vácuo na ordem dos 1,5 x 10^{-5} mbar. Todos os ensaios são numerados, registados em papel e de seguida introduzidos numa base de dados informática, onde podem ser consultados todos os

dados referentes à deposição em questão. Serão abordadas em detalhe as possibilidades da mesma posteriormente.

Reparou-se também na necessidade de ter uma palete de cores onde possam ser expostas as cores possíveis de obter, por isso iniciou-se uma coleção de cores. Como mostra na figura 9.3 é possível ver-se um extrato dessa gama de cores. Essa palete mostrou-se muito útil na hora de conversar com outras empresas, designers, etc. pois é possível mostrar quais são possibilidades de cores, exemplo disso foi a empresa Termolaca que depois de ver o conjunto de cores disponíveis escolheu duas delas imediatamente e uma intermedia entre duas cores apresentadas para serem aplicadas em perfis de alumínio.

Figura 9.3 Algumas das cores obtidas com revestimentos de TiN_2O_2

9.1.4 Otimização da cor dourada para a Termolaca

O ponto de partida para otimizar uma cor dourada foi utilizar os parâmetros que são utilizados noutra camara de deposição no departamento de física da Universidade do Minho, no entanto como vários dos parâmetros são diferentes tais como, dimensões, amostras, medidores de fluxo, etc. é necessário transpor os parâmetros para a maquina de deposição do laboratório e gradualmente "afinar" a cor.

Para este estudo utilizaram se revestimentos de TiN, os parâmetros que foram sujeitos a variação foram a pressão de base, que variou entre $2,2x10^{-5}$ e $9,0x10^{-6}$ e o fluxo

de Azoto que foi gradualmente alterado entre os 6 e 4,5 sccm. O tempo nestas amostras não é relevante pois tratam-se de cor intrínsecas.

O procedimento para otimizar uma cor dourada utilizando a técnica de PVD foi obtido, comparando visualmente com uma peça de ouro:

Tabela 9.2 Otimização da cor dourada

Nº	P_{base} (mPa)	Tempo (s)	Ar %	N_2 Sccm/%	$P_{deposição}$ (mPa)	Observações	L*.a*.b*	Amostra
220	1,9E-5	600	2	5,5/11	4,4E-2	Cor dourada	52 13 52	
215	2,2E-5	3600	2	5/10	1,3E-3	Castanho	58 10 17	
221	1,8E-5	1200	2	4,5/9	4,2E-2	Cor dourada escura	46 20 29	
223	9E-6	3600	2	4,5/9	1,9E-3	Cor dourada claro	60 10 30	
216	1,6E-5	3600	2	4/8	1,2E-3	Amarelo claro	66 2 17	

Foi difícil otimizar uma cor dourada devido ao facto da pressão na camara não ser sempre a mesma, foi possível verificar em vários ensaios, como por exemplo nos ensaios 221 e 223, que a pressão tem uma papel fundamental para a otimização e reprodutibilidade das cores, foi no entanto possível concluir que para obter uma cor dourada é necessário fazer um balanço entre pressão e quantidade de azoto. Quanto mais elevada a quantidade de azoto, mais escuro é o amarelo, quanto a pressão verificou-se que também tem influência na cor. No artigo analisado

a cor dourada é obtida entre os 2 e 4 sccm de azoto, sendo que apos esse valor o amarelo começa a desaparecer, ficando cada vez mais castanho, em 67 sccm no artigo é referido que a cor obtida é um castanho avermelhado. [21]

Nos gráficos abaixo, retirados do artigo analisado, é possível observar que os resultados se organizam de uma forma cíclica, começando por se aproximar da cor dourada até aos 4 sccm, e afastando-se do mesmo até aos 67 sccm, ainda é possível ver as cores do ouro de 24 quilates e do ferro (Gráfico 9.2). No gráfico 9.3 é possível observar a diminuição do brilho em função do fluxo de azoto.

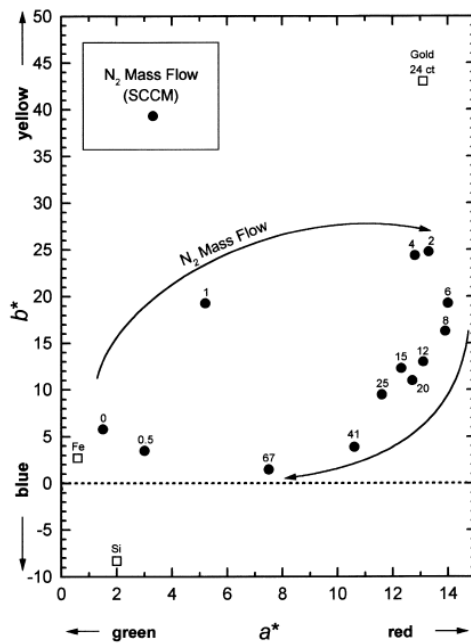



Gráfico 9.2 Coordenadas de cor a* e b* em função do fluxo de azoto entre 0 e 67 sccm [21].

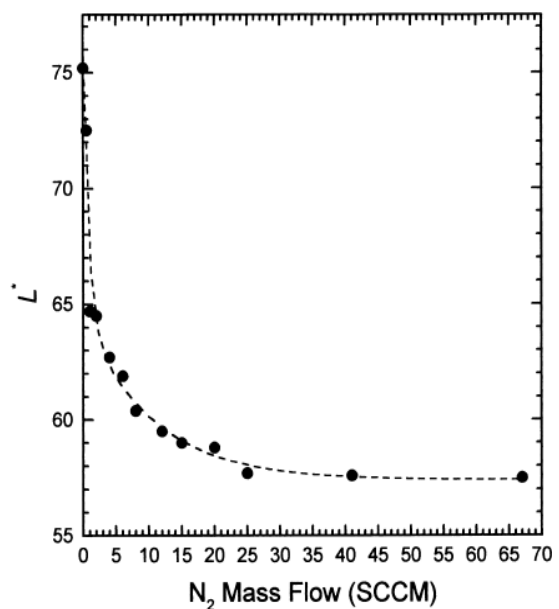



Gráfico 9.3 Brilho (L*) em função do fluxo de azoto [21].

9.2 Taxa de deposição

A taxa de deposição é um parâmetro importante nas deposições por PVD e convém conhecer qual a taxa de deposição antes de realizar um revestimento. Até a data no laboratório não se sabia qual a taxa de deposição utilizada, por isso decidimos realizar alguns ensaios para permitir ter alguma ideia da espessura de material que é depositada em função do tempo. A taxa de deposição vária em função de vários parâmetros, por isso deve ser medida antes de utilizar uns determinados parâmetros fixos. Alguns dos parâmetros que afetam a taxa de deposição são por exemplo, a pressão na camara, o potencial e a corrente no alvo e no porta-amostras, quantidade de gás reativo (no laboratório é utilizado Ar), quantidade de gases de trabalho, tipo e número de alvos, peças em rotação ou estáticas, distancia das peças ao alvo, etc.

Os ensaios foram realizados nas condições típicas em que se costumam realizar os ensaios com base em titânio, a espessura dos revestimentos foi medida utilizando o teste da calote disponível no laboratório, esse método tem algumas limitações como a falta de rigor e o facto de não ser exequível em revestimentos muito finos (inferiores a 1 µm), foram realizadas varias calotes nas amostras, por vezes houve necessidade de utilizar esferas e velocidades diferentes até se conseguirem obter resultados possíveis de serem quantificáveis, após realizar as calotes foram capturadas imagens através do microscópio ótico, e após tratamento das imagens com o auxilio do programa *ImageJ* foi possível calcular as espessuras aproximadas dos filmes.

9.2.1 Taxa de deposição Ti puro

O titânio puro é utlizado em praticamente todas as deposições realizadas no laboratório com base em titânio, é utilizado como pré-camada nas deposições por exemplo de TiN ou TiO_2 para melhorar a adesão e também é colocado nas camadas intermedias quando se realizam revestimentos multicamadas.

Tabela 9.3 resultados da medição da taxa de deposição de Ti com 7 Amperes

								Bias			Alvo			
	N°	Tipo	Pressão (base)	t	Ar_{sccm}	Gas trabalho	Pressão (deposição)	V Prog/real	A Prog/real	W Prog/real	V Prog/real	A Prog/real	W Prog/real	Taxa deposição
Etching	217	Ti	1,6E-5	1800	70	0	-	800	0,5	2000	-	-	-	2,1E-4 µm/s
Pré-camada				-	-		-	-	-	-	-	-	-	
deposição				5400	30		3,0E-3	80/80	5000/0,12	2000/9	1800/330	7/7	1E4/2320	

Tabela 9.4 resultados da medição da taxa de deposição de Ti com 10 Amperes

								Bias			Alvo			
	N°	Tipo	Pressão (base)	t	Ar(sccm)	Gas trabalho	Pressão (deposição)	V Prog/real	A Prog/real	W Prog/real	V Prog/real	A Prog/real	W Prog/real	Taxa deposição
Etching	228	Ti	8,5E-6	1800	70	0	-	800/800	0,5/0,13	2000/121	-	-	-	4,1E-4 µm/s
Pré-camada				-	-		-	-	-	-	-	-	-	
Deposição				3600	30		3,2E-3	80/80	5000/0,16	2000/13	1800/334	10/10	1E4/3360	

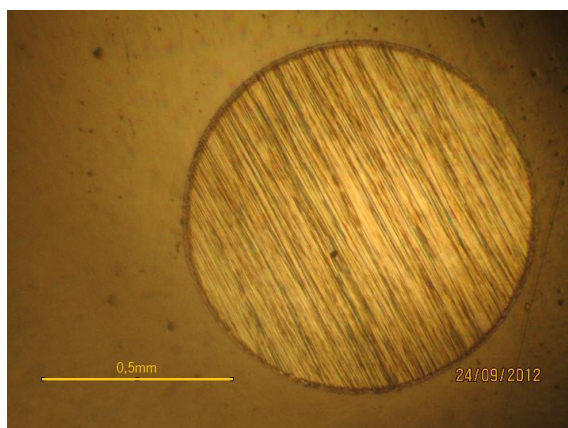



Figura 9.4 Foto da calote amostra 273

No primeiro ensaio foram introduzidos os parâmetros habituais para a realização de uma pré-camada, após o ensaio foi medida uma espessura de aproximadamente 1,1 μm para um tempo de 5400 segundos (uma hora e meia), foi utilizado um tempo elevado porque o método da calote apenas permite medir com algum rigor a partir de espessuras de 1 μm. A taxa de deposição calculada foi de aproximadamente 2,1x10^4μm/s.

No segundo ensaio aumentou-se a amperagem do alvo com o objetivo de aumentar a taxa de deposição, isto para estudar a possibilidade de obter revestimentos com a mesma espessura mas com um tempo menor. Após análise foi medida uma espessura de 1,5 μm durante um tempo de 3600 segundos (uma hora), assim sendo a taxa de deposição calculada foi perto do dobro da anterior com 4,1x10^4μm/s.

9.2.2 Taxa de deposição TiN

O nitreto de titânio é um dos revestimentos mais utilizados no laboratório não só pelas suas boas propriedades mecânicas mas também pela vasta gama de cores possíveis, este também é o material no qual dediquei mais atenção durante a realização desta tese. Antes de iniciar as multicamadas utilizando TiN decidimos calcular a sua taxa de deposição.

Tabela 9.5 resultados da medição da taxa de deposição de TiN com 7 Amperes

	Nº	Tipo	P_{base}	t	Ar_{sccm}	Gas trabalho	Pressão	Taxa deposição
Etching	218	TiN	1E-5	1800	70	4 sccm N_2	-	1,58E-4 μm/s
Pré-camada				-	-		-	
Deposição				5400	20		4,2E-2	

Tabela 9.6 resultados da medição da taxa de deposição de TiN com 10 Amperes

	Nº	Tipo	P_{base}	t	Ar_{sccm}	Gas trabalho	Pressão	Taxa deposição
Etching	216	TiN	1,6E-5	1800	70	4 sccm N_2	4,0E-2	1,10E-4 μm/s
Pré-camada				-	-		-	
Deposição				3600	20		1,2E-3	

9.3 Ensaios de corrosão

Foram testados vários tipos amostras de forma a qualificar a sua resistência a corrosão, assim como também foram testadas amostras com variações progressivas nos seus parâmetros de forma a averiguar qual seria o caminho a adotar para ir de encontro ao problema exposto pela empresa Cifial e Termolaca

Começou-se por criar uma escala de corrosão apos verificar que durante os ensaios preliminares os resultados não eram sempre idênticos. Decidimos portanto dividir os resultados em 5 categorias distintas. Isto também foi de encontro ao trabalho pedido pela Cifial visto que apenas utilizavam os termos “Ok” ou “Removeu”, não diferenciando assim um revestimento em que apenas existe uma ligeira descoloração de um totalmente removido.

A escala criada é simples e qualitativa, consiste em atribuir uma nota que varia de 1 a 5 em que cada número corresponde a estados de corrosão distintos:

1 - Significa ausência de marca visível a olho nu e a uma distância de 40 cm.

2 - Significa uma aureola de descoloração quase impercetível a olho nu e à distância de 40 cm.

3 - Significa uma marca de descoloração perfeitamente visível a olho nu e à distância de 40 cm.

4 - Significa descoloração perfeitamente visível e mesmo alguma descamação do filme visíveis à distância de 40 cm.

5- Descamação do filme e substrato à mostra na maior parte da área de deposição do reagente.

Os reagentes utilizados para esta experiencia foram:

- Suor artificial que pretende simular o contacto que algumas peças estão sujeitas com o corpo humano, este teste é ideal para revestimentos aplicados em peças de joalharia, ou peças que estão em contacto constante com a pele, como anéis, colares, torneiras, puxadores. A composição do suor artificial para 300 ml é:

  1,5g de NaCl,

  0,3g de Ácido láctico,

  0,3g de Ureia,

  Água destilada

- Solução salina, esta solução foi realizada com o intuito de simular a estadia prolongada dos revestimentos ao ambiente, este teste foi realizado para testar a resistência dos filmes finos aplicados sobre os perfis de alumínio que poderão ser montados ao ar livre tendo que resistir as condições climatéricas. A composição da solução é:

  50 g/L de NaCl

  0.26 g/L de $CuCl_2.2H_2O$

  Ácido acético até o pH estar compreendido entre 3.1 e 3.3

- Listerine, produto utilizado para higiene oral, este reagente foi utilizado pelo facto de ter sido considerado pela Cifial um dos produtos que remove os revestimentos aplicados em substratos cerâmicos;
- Ácido fosfórico a 85%, este produto é utilizado em diversos produtos de limpeza, foi utilizado não só por ser indicado como sendo um reagente que remove totalmente o filme depositado pela Cifial mas também pode ser utilizado para limpar peças revestidas como torneiras, louças cerâmicas ou anéis.

9.3.1 Ensaios de corrosão em filmes finos preparados para a Termolaca

Foram realizados diversos revestimentos nas chapas de ensaios e nos perfis de Alumínio fornecidas pela Termolaca. Foi realizado o ensaio de corrosão em peças revestidas por PVD, duas amostras revestidas pelo processo de termolacagem fornecidas pela empresa e amostras com um revestimento termolacado como primeira camada e PVD por cima para conferir uma cor metálica característica do PVD. Os reagentes utilizados numa primeira fase foram o suor artificial e o ácido fosfórico a 85% para averiguar qual a diferença de resultados entre os revestimentos realizados na chapa e no perfil. Num segundo conjunto de ensaios foram testados revestimentos multicamada e revestimentos com termolacado + PVD acrescentando aos reagentes o ácido sulfúrico diluído e a solução salina de forma averiguar se existiam melhorias sobretudo na resistência á corrosão, realizaram-se dois conjuntos de ensaios, a 7 e 10 mA.

Tabela 9.7 resultados do ensaio de corrosão					
Perfil			**Chapa**		
Numero	Reagente	Nota	Numero	Reagente	Nota
92	Ácido fosfórico	5	92	Suor artificial	1
148	Ácido fosfórico	5	148	Suor artificial	1
149	Suor artificial	2	149	Suor artificial	1
149	Ácido fosfórico	5	149	Ácido fosfórico	4
151	Suor artificial	2	151	Suor artificial	2
151	Ácido fosfórico	5	151	Ácido fosfórico	4
158	Suor artificial	2	158	Suor artificial	1
158	Ácido fosfórico	5	158	Ácido fosfórico	5
			Lacado 1	Suor artificial	1
			Lacado 1	Ácido fosfórico	1
			Lacado 2	Suor artificial	1
			Lacado 2	Ácido fosfórico	1

Tabela 9.8 Resultados do ensaio de corrosão utilizando multicamadas e termolacado		
Número/tipo	Reagente	Nota
224 Multicamada Ti/TiN $_2$O $_2$ 7A	Ácido fosfórico	5
224 Multicamada Ti/TiN $_2$O $_2$ 7A	Solução salina	3
222 Multicamada Ti/TiCN $_2$O $_2$ 7A	Ácido fosfórico	5
222 Multicamada Ti/TiCN $_2$O $_2$ 7A	Solução salina	3
233 Multicamada Ti/TiN 10 A	Ácido fosfórico	2
220/221 33 e 4 multicamadas Ti/TiN 7A	Ácido fosfórico	5
220/221 33 e 4 multicamadas Ti/TiN 7A	Solução salina	2
266 Termolacado + PVD	Ácido fosfórico	2
266 Termolacado + PVD	Solução salina	2
251 Termolacado + PVD	Ácido fosfórico	5
251 Termolacado + PVD	Solução salina	2
250 Termolacado + PVD	Ácido fosfórico	1
250 Termolacado + PVD	Solução salina	1

Este primeiro conjunto de ensaios teve como principal objetivo comparar a resistência a corrosão nas chapas e nos perfis, como é possível verificar os resultados da coluna da direita, referentes a chapa de alumínio teve resultados ligeiramente melhores comparativamente ao perfil de alumínio, este resultado não foi surpreendente uma vez que já era de nosso conhecimento que o acabamento final tem um papel crucial na resistência a corrosão. Isto deve-se ao facto do perfil ser obtido por extrusão, tendo assim marcas longitudinais ao longo de todo o comprimento causados por irregularidades superficiais na ferramenta ou por resíduos de óxidos metálicos retidos na sua superfície. Já as chapas são obtidas pelo processo de laminagem e por isso tem um acabamento superficial mais liso. Como os revestimentos por PVD não cobrem os defeitos, pelo contrario acompanham-nos criam-se fraturas no filme que permite a penetração do agente corrosivo, tornando se mais suscetível de ser removido.

Figura 9.5 Efeito de rugosidade na resistência à corrosão

Comparando-se ambos os caso, verificou-se que nem as chapas de alumínio nem os perfis se aproximam da resistência a corrosão do revestimento termolacado, que não apresentou qualquer sinal de corrosão, o revestimento termolacado ´para alem de ser aplicado em maior espessura, cobre os defeitos do alumínio.

9.3.2 Ensaios de corrosão em filmes finos preparados para a Cifial:

Foram realizados testes em amostras utilizando Zr e Ti. Abaixo apenas é apresentado o resultado referente ao Ácido fosfórico, uma vez que este mostrou ser bastante mais agressivo do que o Listerine

Tabela 9.9 Ensaios de corrosão de filmes finos monocamadas em peças cerâmicas					
	Ti	**TiN**	**TiC**	**TiO_2**	**Zr**
	Ácido fosfórico	**Ácido fosfórico**	**Ácido fosfórico**	**Ácido fosfórico**	**Ácido fosfórico**
Grés	5(150) 5(148)	3(85)	5(148)	5(168)	3(139)
Vitreo	4(150) 5(148)	3(85)	4(148)	4(168)	5(139)

Como é possível observar através da análise da tabela acima, os resultados não foram conclusivos, apenas existindo uma ligeira melhoria no revestimento de TiN.

Decidiu-se no entanto comparar os resultados obtidos utilizando os mesmos parâmetros do TiN no entanto utilizando multicamadas.

O primeiro ensaio consistiu em realizar um ensaio multicamada em que foram depositadas 13 bi-camadas de Ti e TiN alternadas.

O fluxo de azoto utilizado para o TiN foi de 10 sccm, este ensaio foi realizado para verificar se existem melhorias em relação as deposições monocamada, verificou-se que existe uma melhoria em relação aos revestimentos monocamada, tendo o ensaio numero 162 recebido uma nota de 1 à resistência ao ácido fosfórico em que a peça não sofreu qualquer sinal de corrosão.

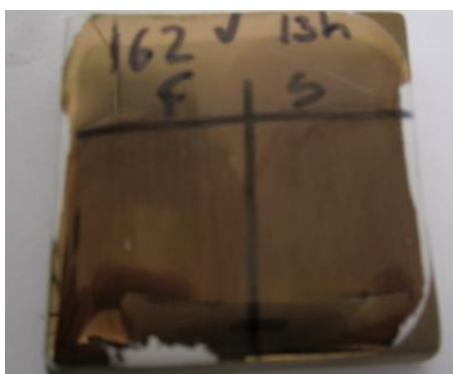



Figura 9.6 Amostra vítrea apos teste corrosão

Figura 9.7 Amostra Grés após teste corrosão

Num estudo anteriormente realizado no mesmo laboratório foi comprovada a melhoria das propriedades do revestimento quando aplicado uma camada de TiO_x. O autor comprovou através de diversos ensaios que os revestimentos têm melhor resistência ao desgaste e a corrosão. Um dos ensaios foi a medição da coordenada de cor L*, que corresponde ao brilho da amostra, em função do tempo de desgaste, no gráfico 9.4 é possível verificar que a perda de brilho é mais acentuada na amostra sem revestimento protetor.

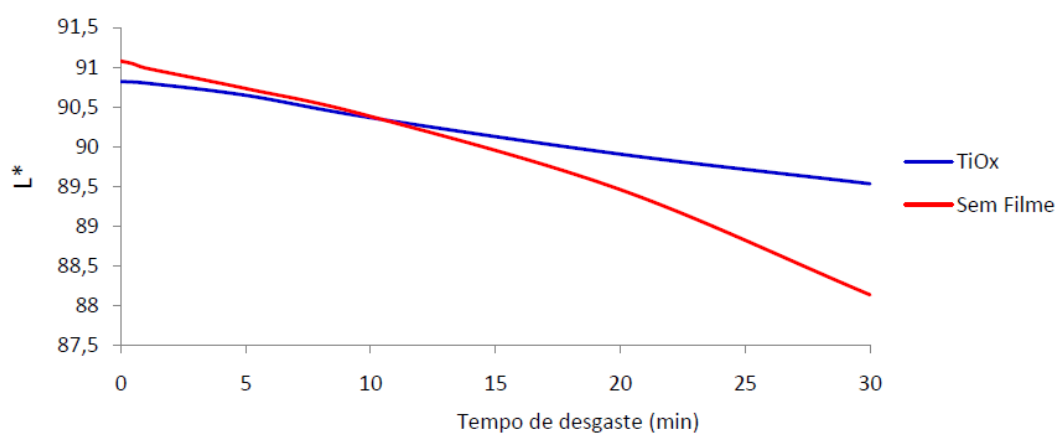



Gráfico 9.4 Brilho em função do desgaste [19]

Estes resultados foram apresentados a empresa CIFIAL, pedindo-lhes para realizarem os seus ensaios utilizando multicamadas, a Cifial utiliza revestimentos a base de Zr, abaixo serão apresentados os resultados enviados pela Cifial em que os ensaios foram:

a) Monocamada Zr /ZrN

b) Monocamada com proteção transparente Zr /ZrN com ZrO

b.01) 30 segundos de oxido

b.02) 3 minutos de oxido

c) Multicamadas (6 camadas) Zr /ZrN

d) Multicamadas (10 camadas) Zr /ZrN

e) Multicamadas (20 camadas) Zr /ZrN

Estes ensaios destinam-se à análise e comparação do efeito de diferentes processo de multicamadas ao ataque químico do "Listerin", Ácido fosfórico a 85% e soda cáustica a [18M].

Todos os ensaios foram realizados com o mesmo programa "1001-cerâmica multicamadas" e com o mesmo tempo do somatório de deposição de camadas Zr e ZrN. O tempo total foi de 32 minutos para uma espessura aproximada a 0,50μm sobrepondo uma camada de ZrO de 30 segundos, a deposição de uma camada adicional de um oxido foi proposta tendo em conta uma tese realizada anteriormente no laboratório pelo aluno Carlos Manuel Fernandes Carneiro que mostrou a melhoria das propriedades quando utilizado, essa camada ainda confere uma proteção contra as impressões digitais [19].

Os ensaios químicos foram realizados em provetes de cerâmica de dois tipos grés e vítrea e também em latão.

Abaixo apresentam-se as condições e parâmetros de todos os ensaios realizados pela Cifial, assim como os resultados do teste de corrosão. Em anexo encontram-se as fotos dos ensaios realizados que serviram para determinar os resultados apresentados nas tabelas.

Ensaio a)		Ensaio b 0.1)		Ensaio b 0.2)	
Zr	10	Zr	12	Zr	12
ZrN	20	ZrN	20	ZrN	20
		ZrO	0,5	ZrO	3

Tabela 9.10 Tempo de deposição dos ensaios a, b 0.1 e b 0.2

Ensaio c)	
Tipo	Tempo (min)
Zr	4
ZrN	4,5
Zr	4,5
ZrN	4,5
Zr	4,5
ZrN	10

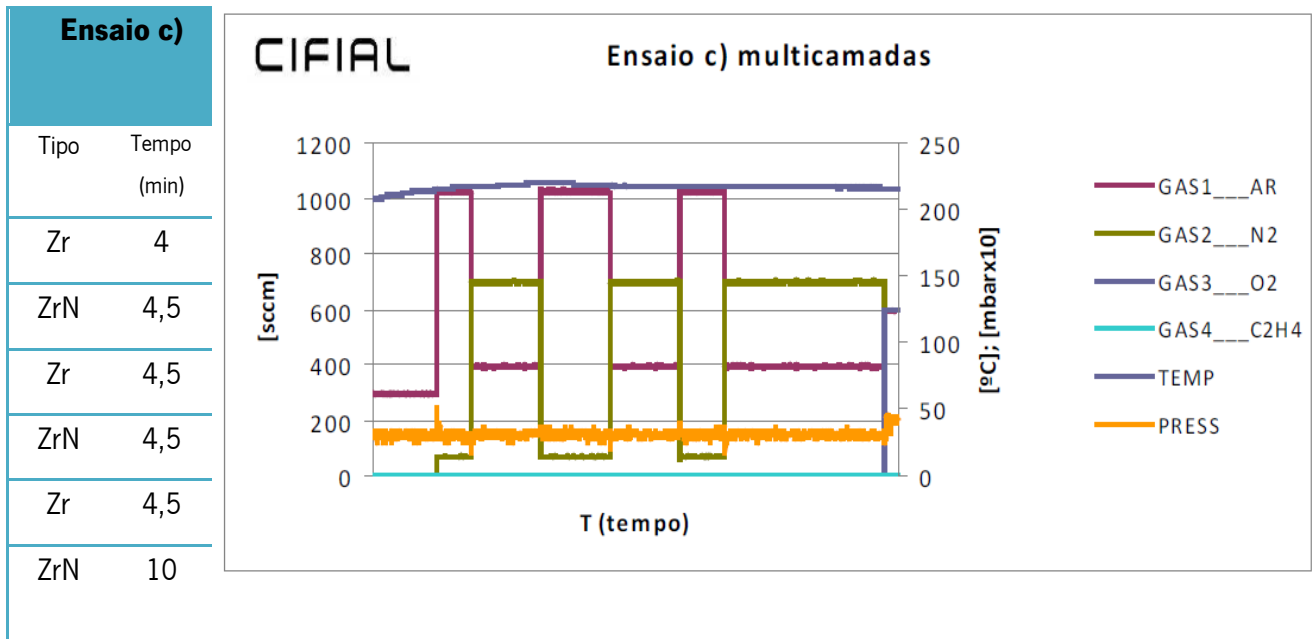



Gráfico 9.5 Ensaio e) 5 camadas

Ensaio d)	
Material	Tempo (min)
Zr	4
ZrN	1
Zr	1
ZrN	1
Zr	1
ZrN	1
Zr	1
ZrN	1
Zr	1
ZrN	20

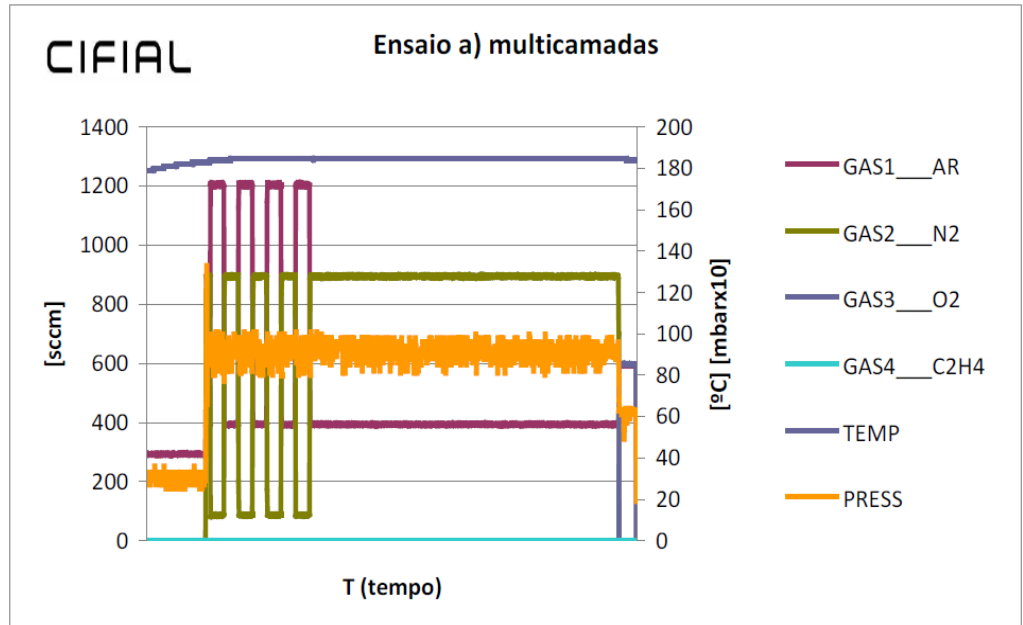



Gráfico 9.6 Ensaio d) 10 camadas

Ensaio e)			
Tipo	Tempo	Tipo	Tempo
Zr	4	Zr	1
ZrN	1	ZrN	1
Zr	1	Zr	1
ZrN	1	ZrN	1
Zr	1	Zr	1
ZrN	1	ZrN	1
Zr	1	Zr	1
ZrN	1	ZrN	1
Zr	1	Zr	1
ZrN	1	ZrN	10

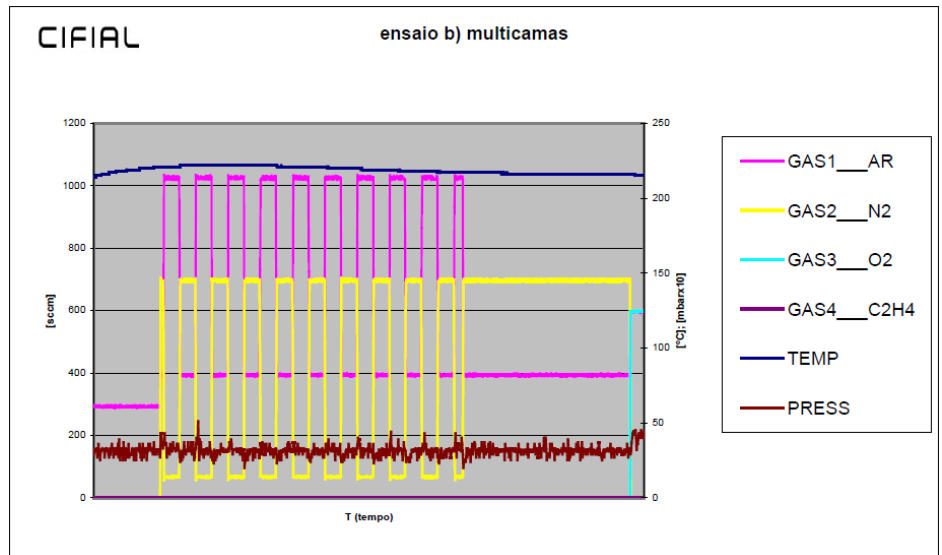



Gráfico 9.7 Ensaio e) 20 camadas

Resultados

Tabela 9.11 resultados do ensaio a)

		Nota 16 horas	Nota 24 horas
Grés	Listerine	2	2
	H3PO4 [85%]	5	5
	NaOH [18M]	2	3
Vítreo	Listerine	2	2
	H3PO4 [85%]	5	5
	NaOH [18M]	3	4
latão	Listerine	3	-
	H3PO4 [85%]	5	-
	NaOH [18M]	4	-

Tabela 9.12 resultados do ensaio b 0.1)

		Nota 16 horas	Nota 24 horas
Grés	Listerine	2	2
	H_3PO_4 [85%]	4	3
	NaOH [18M]	3	2
Vítreo	Listerine	2	1
	H_3PO_4 [85%]	4	2
	NaOH [18M]	3	2
Latão	Listerine	1	-
	H_3PO_4 [85%]	1	-
	NaOH [18M]	1	-

Tabela 9.13 resultados do ensaio b.0.2)			
		Nota 16 horas	Nota 24 horas
Grés	Listerine	1	2
	H3PO4 [85%]	2	2
	NaOH [18M]	1	1
Vítreo	Listerine	1	2
	H3PO4 [85%]	2	3
	NaOH [18M]	2	3
Latão	Listerine	1	-
	H3PO4 [85%]	1	-
	NaOH [18M]	1	-

Após a analise dos resultados dos três primeiros ensaios, a, b 0.1 e b 0.2 é possível verificar a melhoria da resistência á corrosão quando aplicado uma camada de oxido transparente.

Tabela 9.14 resultados do ensaio c)			
		Nota 16 horas	Nota 24 horas
Grés	Listerine	1	1
	H3PO4 [85%]	4	2
	NaOH [18M]	2	2
Vítreo	Listerine	1	1
	H3PO4 [85%]	2	2
	NaOH [18M]	2	1
Latão	Listerine	1	-
	H3PO4 [85%]	1	-
	NaOH [18M]	1	-

Tabela 9.15 resultados do ensaio d)			
		Nota 16 horas	Nota 24 horas
Grés	Listerine	1	1
	H_3PO_4 [85%]	4	4
	NaOH [18M]	2	2
Vítreo	Listerine	1	1
	H_3PO_4 [85%]	4	4
	NaOH [18M]	2	2
Latão	Listerine	1	-
	H_3PO_4 [85%]	1	-
	NaOH [18M]	1	-

Tabela 9.16 resultados do ensaio e)			
		Nota 16 horas	Nota 24 horas
Grés	Listerine	2	2
	H_3PO_4 [85%]	3	4
	NaOH [18M]	2	3
Vítreo	Listerine	2	2
	H_3PO_4 [85%]	4	2
	NaOH [18M]	3	2
Latão	Listerine	1	-
	H_3PO_4 [85%]	1	-
	NaOH [18M]	2	-

Analisando os resultados verificou-se que, a resistência á corrosão piorou aumentando o numero de camadas para uma mesma espessura, isto levou-nos a concluir que o ataque químico é feito diretamente sobre o filme e não devido a penetração do reagente até ao substrato, atacando o filme de baixo para cima, pois de acordo com a literatura, como cada camada possui falhas e poros, o facto de aumentar o numero de camadas cria uma espécie de labirinto fazendo com que o reagente químico tenha mais dificuldade em penetrar o revestimento até ao substrato. No entanto o ensaio e), que representa o pior dos ensaios multicamada mostra ter melhor resultados do que o ensaio a) onde apenas foi colocada uma camada de adesão de Zr e uma camada de filme de ZrN, neste ultimo alguns dos ensaios foram avaliado com nota 5, que representa total remoção do revestimento.

Concluindo verificou-se uma melhoria significativa na resistência a corrosão com ambas as soluções apresentadas á empresa, num futuro estudo seria interessante combinar as duas soluções de forma a tentar alcançar um revestimento com ainda melhores resultados.

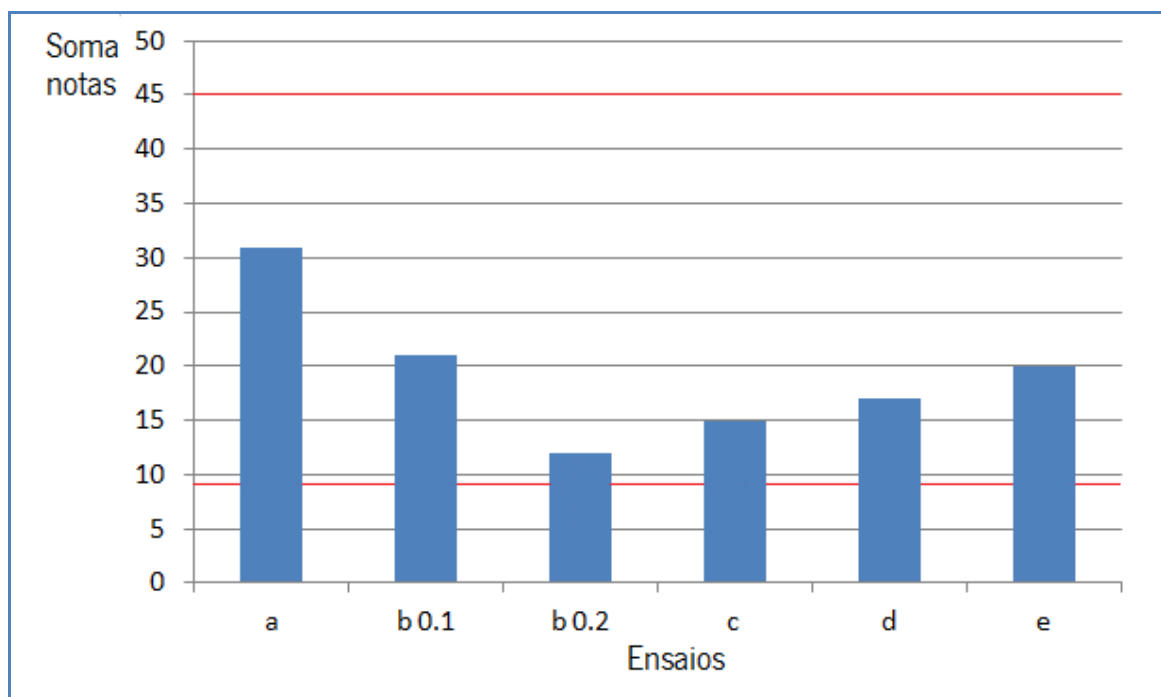



Gráfico 9.8 Soma das notas para cada ensaio

9.4 Ensaio de desgaste em filmes finos preparados para a Termolaca

Os revestimentos multicamadas foram utilizados, uma vez que durante o decorrer da investigação os resultados obtidos foram coerentes, confirmando-se que a resistência ao desgaste e à corrosão são melhores nestes casos, foi possível verificar que a quantidade de riscos e falhas adesivas existentes nas amostras monocamadas são superiores as amostras multicamadas, também na resistência a corrosão se pode verificar uma melhoria significativa em algumas amostras.

Figura 9.8 Amostra com revestimento monocamada após teste desgaste

Figura 9.9 Amostra com revestimento multicamada após teste desgaste

Nas figuras 9.8 e 9.9 estão representadas duas fotografias que correspondem a uma amostra com um revestimento multicamada e outra com monocamada. Após o teste de desgaste, como se tratam de revestimentos realizados sobre uma chapa de alumínio, fornecido pela empresa Termolaca, não foi possível quantificar a quantidade de riscos após o ensaio pois o acabamento superficial das amostras não permite que o mesmo seja possível de observar ao microscópio óptico. Assim sendo adotou-se outro método que consiste em quantificar apenas a área de falhas adesivas, ou seja calcular a percentagem de substrato que se encontra visível.

Apesar de visualmente ser possível verificar-se claramente que as amostras com um revestimento multicamada apresentam uma cor com menos defeitos e apenas uma diminuição de brilho em relação as amostras monocamada, onde é visível grande parte do substrato, quantificou-se essa diferença recorrendo a uma analise das imagens obtidas utilizando o software Image J, não calculando a área de riscos com uma aplicação elevada mas sim, a área de substrato visível (parte metálica) com ampliação reduzida.

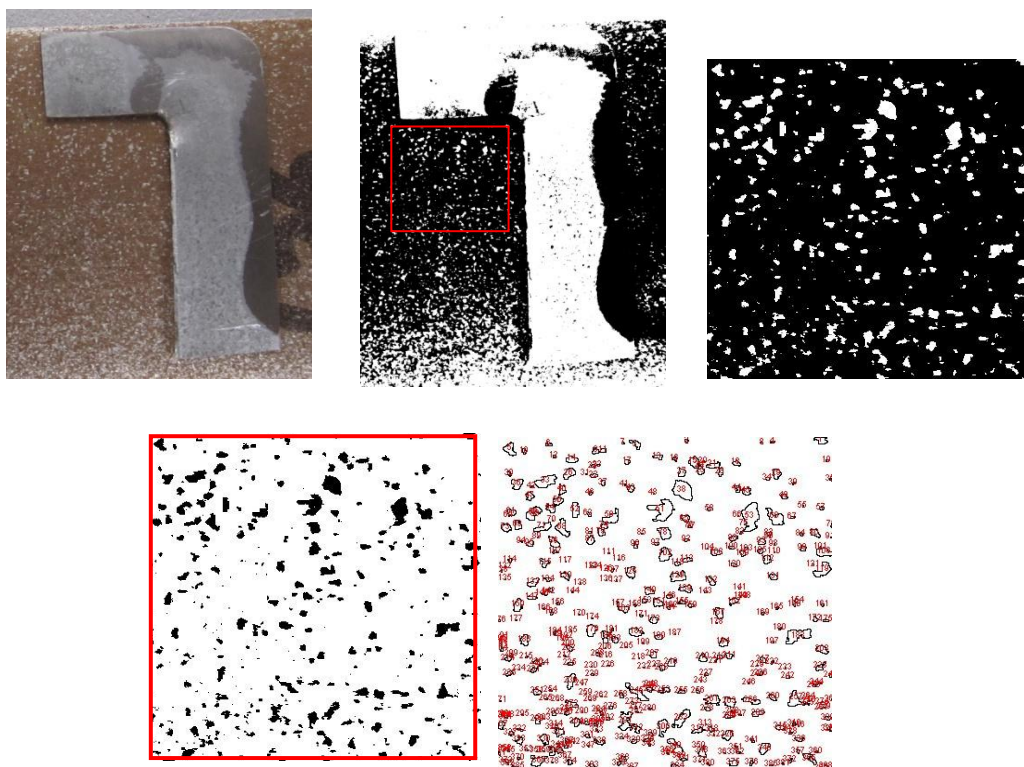



Figura 9.10 Tratamento de imagem de uma amostra de alumínio

A sequência de fotos acima representada na figura 9.10 demonstra o processo utilizado para calcular a área de defeitos de uma amostra de alumínio. Após o ensaio de desgaste a amostra é limpa com álcool, e fotografada com um esquadro de dimensões conhecida para servir de escala, como é possível observar na primeira foto da sequencia, de seguida a foto é passada para o computador para poder ser analisada, primeiro no *Photoshop* caso seja necessário corrigir algumas sombras e de seguida no software i*mageJ* para converter a foto em preto e branco aplicando uma mascara chamada *treshold*, que coloca uma gama de cores a preto e o restante em branco (segunda foto), aproxima etapa consiste em selecionar uma ou mais zonas a estudar registando a dimensão da área, inverter as cores, pois o programa mede a área de preto em função da área total e por fim, como pode ser visto na ultima figura o programa numera e calcula a área de cada ponto. O programa apresenta um somatório de áreas a preto, que dividido pela área total na zona em estudo resulta uma percentagem de defeitos

Monocamada TiN_2O_2 (158)

Multicamada TiN_2O_2 (151)

Multicamada TiN (162)

Figura 9.11 Fotos representativas de amostras de alumínio após o teste de desgaste

Após a realização de vários ensaios relativamente a resistência ao desgaste verificou-se que mesmo a vista desarmada os revestimentos monocamada, apresentam uma elevada quantidade de defeitos, deixando visível o substrato em vários pontos, relativamente aos revestimentos multicamada os defeitos são praticamente ausentes, tal como se pode verificar na figura 9.11onde estão apresentadas algumas das amostras antes e depois do ensaio.

Tabela 9.17 Medição da percentagem de defeitos

		Numero de defeitos	Área defeitos (mm)	Área média defeitos (mm)	Percentagem %
Monocamada	TiN (156)	389	2,3	0,006	8,9
Multicamada	TiN (162)	0	0	0	0
Monocamada	TiN_xO_x (158)	3980	2,8	0,007	4,7
Multicamada	$TiNxO_x$ (151)	200	0,05	0,00026	0,2

Na tabela acima são apresentados os resultados referentes à medição dos pontos em que o substrato é visível devido à remoção do filme após o ensaio de desgaste. Nas primeiras colunas estão descritas o tipo de filme realizado e se foi realizado em monocamada ou multicamada. A coluna Número de defeitos corresponde ao número de pontos que o software contabiliza dentro da área escolhida que corresponde a um quadrado de cinco por cinco milímetros, a coluna área de defeitos apresenta o somatório da área de todos os pontos, na

coluna seguinte é apresentada a área média dos pontos e por fim a coluna Percentagem diz respeito a percentagem de amostra visível em relativamente a área total analisada.

Foi assim possível confirmar a vantagem da utilização das multicamadas relativamente as monocamadas para se obter uma resistência ao desgaste superior, sendo que em algumas das amostras é praticamente impossível distinguir as amostras antes e apos o ensaio.

9.5 Ensaios na Termolaca

Para enviar para a Termolaca foram revestidas varias chapas de teste de alumínio, foram testadas varias das possibilidades que a maquina de PVD possibilita, tais como variações no tempo de deposição, numero de camadas, aplicação de camadas de oxido, etching com presença de oxigénio, pressão, na tabela 9.18 são apresentadas algumas das propriedades dos revestimentos realizados, os tempos de deposição dos revestimentos de Ti e TiN, determinados através do ensaio da calote, foram estabelecidos de forma a perfazer um total de 1 μm de espessura total do filme.

Posteriormente levaram-se as amostras para serem testadas na empresa, juntamente com a engenheira Dunway responsável pelos testes na empresa. Na tabela 9.19 foram agrupados os principais resultados obtidos.

Como é possível observar todas as amostras tiveram sucesso nos ensaios mecânicos da norma da Qualicoat, tais como queda de massa, aderência, embutimento, dobragem em torno de um mandril cilíndrico. No ensaio de desgaste que é um ensaio não normalizado mas que a empresa realiza para comprar as amostras entre si, apenas a amostra numero 232 teve aprovação, esta amostra como é possível verificar na tabela 9.18 é composta 33 camadas sucessivas de Ti e TiN com uma potência de deposição de 10 A. Os revestimentos classificados como "Não conforme" na categoria do aspeto deve-se a pequenas falhas adesivas nas bordas da amostra onde a chapa apresenta uma diferente espessura. Quanto ao teste Machu, este apenas foi realizado na amostra 232, o qual foi classificado com uma nota de 5,que representa a pior nota classificativa do ensaio.

O teste Machu foi repetido com uma camada de termolacado antes do revestimento final, alcançando assim uma classificação de 0.

Tabela 9.18 Parâmetros de deposição das amostras enviadas para a Termolaca

Nº	Material	Nº camadas					
220	TiN/Ti	33	180	47	4X60	7	
221	TiN/Ti	4	1200	600	4X60	7	
222	$TiCN_2O_2$/Ti	33	180	47	4X60	7	
224	TiN_2O_2/Ti	33	180	47	4X60	7	
233	TiN/Ti	4	1200	600	-	10	
232	TiN/Ti	33	180	47	-	10	
235	TiN/Ti	4	1200	60	-	10	Pré camada mais fina Etching com oxigénio
236	TiN/Ti	4	1200	60	-	10	Etching com oxigénio Pré camada mais fina Pressão mais elevada
237	TiN/Ti	4	1200	60	-	10	Tensão de 120 V

Tabela 9.19 Resultados dos ensaios realizados na empresa Termolaca

Nº	Cor	Aspeto (Conforme/não conforme)	Aderência	Embutimento	Mandril cilíndrico	Queda de massa	Desgaste (Conforme/não conforme)
220	Amarelo	N.C	0	N.F	N.F	N.F	N.C
221	Amarelo	N.C	0	N.F	N.F	N.F	N.C
222	Cinza	N.C	0	N.F	N.F	N.F	N.C
224	Azul	C	0	N.F	N.F	N.F	N.C
233	Cinza	C	0	N.F	N.F	N.F	N.C
232	Dourado	C	0	N.F	N.F	N.F	C
236	Cinza	C	0	N.F	N.F	N.F	N.C
235	Cinza	C	0	N.F	N.F	N.F	N.C
237	Cinza	N.C	0	N.F	N.F	N.F	N.C

10 Conclusões

Conseguiu-se concretizar o objetivo que consistia na preparação do laboratório integrado de materiais funcionais, colocando a disposição dos demais utilizadores do laboratório equipamentos que permitem a caracterização de algumas propriedades dos filmes finos, tais como um microscópio ótico, com a respetiva terceira ocular maquinada nas oficinas da Universidade do Minho que permite acoplar a maquina fotográfica que se adquiriu para o laboratório, foi também posto em funcionamento um dispositivo que permite realizar testes de desgaste com o intuito de simular o desgaste de algumas peças revestidas, reparou-se o equipamento que permite a realização do teste da calote possibilitando assim o calculo da taxa de deposição dos revestimentos através da espessura medida dos filmes, realizou-se uns manuais de utilização do espectrofotómetro para medições de cor e do equipamento do teste da calote, os manuais foram colocados numa pasta partilhada em rede criada para o efeito com acesso para os utilizadores do laboratório, na mesma pasta foram colocados diversos materiais uteis para a caracterização dos filmes finos como por exemplo as escalas para utilizar com a maquina fotográfica e programas. Foi também maquinado um alvo de titânio de forma a poder incorporar pedaços de outros materiais a serem depositados, não foi possível realizar revestimentos com esse alvo com incorporação de peças de alumínio devido a uma avaria na fonte, impossibilitando assim a deposição de revestimentos de alumínio.

Testaram-se também as várias alternativas de caracterização dos diversos equipamentos, o teste de desgaste foi ligeiramente alterado para poder caracterizar amostras não polidas, como é o caso das amostras de alumínio adotando um método de quantificação de defeitos diferente, associado a medição da cor estudou-se a possibilidade de quantificar o desgaste através da perda de brilho. Calculou-se as taxas de deposição dos revestimentos utilizados com mais frequência no laboratório permitindo conhecer a espessura aproximada dos mesmos.

Para a empresa Cifial propôs-se a utilização de revestimentos multicamadas e uma camada de óxido protetora para aumentar a resistência a corrosão dos seus revestimentos, apos testar as amostras revestidas utilizando multicamadas confirmou-se a melhoria da resistência a corrosão, a empresa também confirmou a viabilidade do processo uma vez que este não influencia a produção das peças a revestir.

Para a empresa Termolaca os revestimentos utilizando multicamadas mostraram resultados favoráveis nos ensaios mecânicos, já nos ensaios químicos, o aumento do numero de camadas não reduziu a corrosão do filme. Foi testada uma outra solução que consistiu em colocar uma camada previa de termolacado de forma a alisar a superfície a ser depositada. Esta segunda alternativa pode tornar-se viável no seguinte ponto de vista, a empresa iria adquirir um equipamento de polimento de perfis para poder preparar a superfície para a deposição por pulverização catódica, no entanto a camada de termolacado pode substituir o polimento, e a vantagem é que a empresa já dispõe de todo o equipamento de termolacagem. No entanto, com esta solução perde se o fator "livre de poluentes", ficando apenas a vantagem das cores com aspeto metálico, características do PVD e eventualmente a possibilidade de utilizar uma camada mais fina ou mais económica de termolacado, uma vez que vai ser cobrido.

Por fim, alem das possíveis utilizações acima descritas alguns revestimentos caracterizados, foram utilizados em peças de joalharia num novo projeto do laboratório, no lançamento da marca Grad'Or de peças de joalharia revestidas no laboratório. Também foram realizadas peças para mobiliário e futuramente um projeto na área do calçado.

Figura 9.12 Projeto Grad'Or

11 Bibliografia

[1] Ph. Roquiny, F. Bodart, G. Terwagne, Surf. Coat. Technol., 116 –119 (1999) 278.

[2] [Rezende, Sergio Machado. Materiais e dispositivos electronicos. São Paulo: Livraria da Fisica, 2004]

[[3]Bunshah, Rointan F. Handbook of Deposition Technologies For Films And Coatings: Science Tecnology and Aplications. Vol. 2. New Jersey: Noyes Publicaions, 1994.

[4] Ohring, Milton. The Materials Science Of Thin Films. 1992.

[5] Mattox, Donald M. Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing: Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control. New Jersey: Noyes Publications, 1998.

[6] Tavares, Carlos J. M. "Tese de Mestrado." Repositorio da Universidade do Minho. 1997. http://hdl.handle.net/1822/3543.

[7] Seshan, Krishna. Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques - Principles, Methods, Equipment and Applications. Vol. 2nd. New York: Noyes Publications, 2002.

8] Edward V. Barnat, Toh-Ming Lu. Pulsed And Pulsed Bias Sputtering: Principles and Applications. Massachusetts: Kluwer Academic Publishers, 2003.

[9]Smith, Donald Leonard. Thin-Film Deposition: Principles And Practice. McGraw Hill, 1995.

[10] Kuehni, Rolf G. Color: An Introduction to Practice and Principles. New York: Wiley-Interscience, 1996.

[11] Kuehni, Rolf G. Color: An Introduction to Practice and Principles. Vol. 2. New Jersey: Wiley-Interscience, 2004.

[12] M. Ohring, The Materials Science of Thin Films, Academic press Inc., San Diego, 1992

[13] Elshabini, Aicha, e Fred D. Barlow. Thin Film Tecnology Handbook. New York: Wiley-Interscience, 1996.

[14] P. Seserko, U. Kopacz, S. Schulz, Galvanotechnology 80 (1989)

[15] R. Riedl, Galvanotechnology 80 (1989) 3391.

[16] S. Bastian, Galvanotechnology 81 (1990) 2706.

[17]A. Wisbey, P.J. Gregson, M. Tuke, Biomaterials 8 (1987) 477.

[18] H. Brauner, Surf. Coat. Technol. 62 (1993) 618.

[19] Carneiro, C., Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes (2010)

[20] código LER

[21] Ph. Roquiny *, F. Bodart, G. Terwagne, Colour control of titanium nitride coatings produced by reactive magnetron sputtering at temperature less than 100°C (1999)

[22] Swedish Corrosion Institut, Corrosion education Manual, Stockholm, 1974.

[23]- DIN 50 900 Blatt 1, Beuth Verlag Berlin, April 1982.

[24] H.A. Jehn, Surf. Coat. Technol. 125 (2000) 212–217.

[25] Eugene Hecht, Fundação Calouste Gulbenkian, "Óptica", 1991 122-128

Anexos

Manual para a determinação da cor de uma amostra segundo as coordenadas Cielab.

Elaborado por Lionel Azevedo nº52614

O material necessário inclui:

-Espectrofotômetro da marca SHIMADZU;

-Computador ligado ao equipamento;

-Os softwares UVPROBE 2.33 e o software COLOR;

-Peça para medição de reflectância, esfera integradora (Imagem 1) ;

-Suporte de amostras com inclinação de 8°.

Medição:

1-Com o equipamento desligado verificar se o componente de medição de reflectância está colocado na maquina. (imagem 1)

Imagem 1 – Peça para medição de reflectância

2-Ligar o equipamento e computador;

3-Abrir o programa UVPROBE 2.33, clicar no botão *connect* para estabelecer o contacto entre o equipamento e o computador, este demora cerca de 15 minutos para sincronizar e verificar se está tudo funcional (é normal aparecer um erro na memoria RAM), clicar em OK;

4- Colocar as duas mascaras brancas (imagem 2) nos locais de amostra e referência (ver imagem 1). Caso não haja mascaras brancas elas podem ser feitas utilizando Sulfato de Bário (disponível no laboratório) e o calcador de vidro que se encontra na caixa do equipamento.

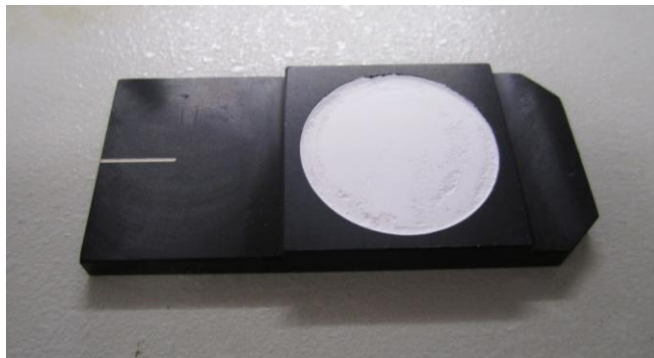



Imagem 2 - Mascara com amostra branca (Padrão)

5-Definir método (na barra de ferramentas representado por um “m” verde), neste passo são escolhidos os parâmetros a utilizar tais como:

-Comprimento de onda: Para medições de cor recomenda-se a utilização do comprimento de onda da luz visível (450 a 800 nm);

-Velocidade de análise: afeta a precisão dos resultados;

-Measuring Mode: Verificar que o modo de medição está em, reflectância (*Reflectance*);

-Slit : abertura do feixe, quanto mais pequeno mais fina é a analise, o valor recomendado é de 5nm.

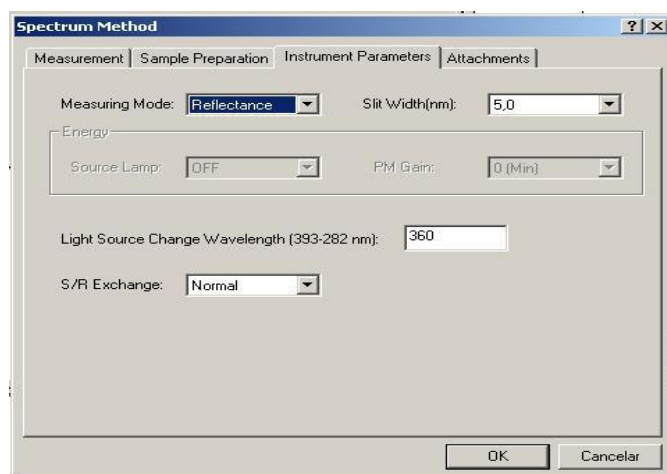
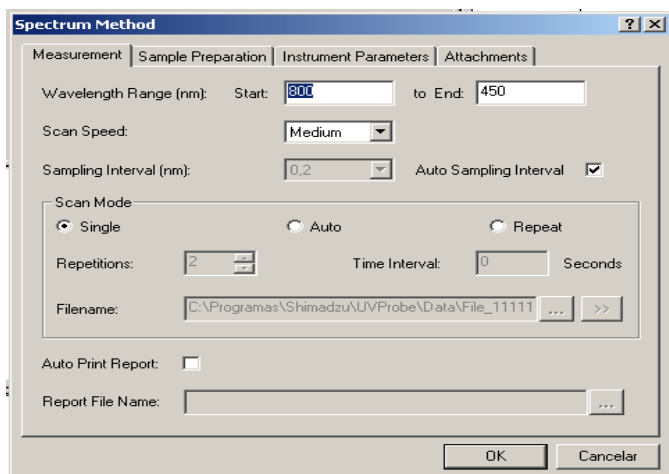



Imagem 3 - Janelas de configuração em Method

6-Clicar em Base line para calibrar o equipamento, o valor de reflectância devera ser próximo de 100%;

7-Colocar a amostra a analisar, juntamente com o porta amostra inclinado (imagem 3) no local de amostra designado por "*Sample*" (ver imagem 1), fechar a tampa. A utilização do suporte inclinado é importante para medir a cor de amostras brilhantes.

Imagem 4 - Porta amostra com inclinação de 8º

8-Clicar em Start, o equipamento realiza um varrimento aos comprimentos de onda definidos;

9- Gravar (canto superior esquerdo), clicar em Gravar como... escolher a pasta de destino e gravar o ficheiro com extensão ".UVPC" (importante para poder medir a cor);

10-Abrir o programa COLOR.exe, clicar em "OK" na primeira caixa e de seguida clicar no canto superior esquerdo em "*File" -> "open",* escolher o ficheiro gravado anteriormente com extensão ".UVPC"

11-As coordenadas são apresentadas na pagina inicial, no entanto não se apresentam no formato CIElab, para alterar clicar em "*configure*"->"*Color Scales*"->selecionar as coordenadas CIELab ->"*OK"*.

12- Verificar os parâmetros do iluminante em "*configure*" -> "*illuminant*". Nesta janela é possível configurar o ângulo de observação 2° ou 10° e o iluminante A, B, C, D65, F6, F8 ou F10.

13- As coordenadas são apresentadas em formato CIElab.

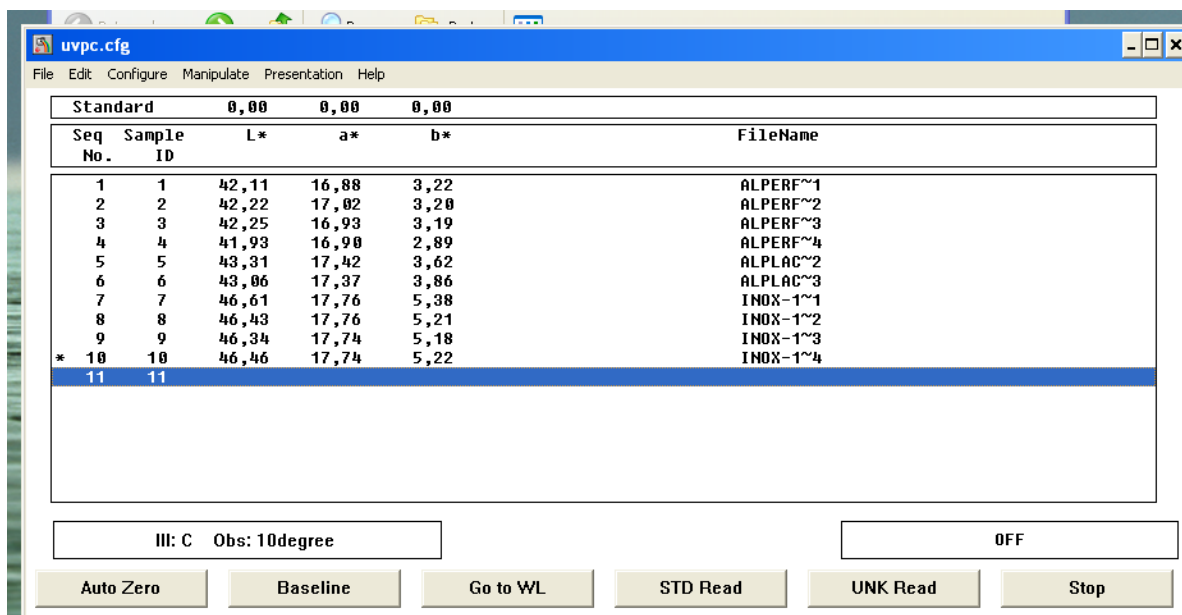



Imagem 5 Coordenadas de cor segundo os parâmetros CIElab

Recursos utilizados:

-SHIMADZU DORPORATION, *Getting Started with UVProbe*, Kyoto Japão.

-Formação pelo engenheiro Daniel Cruz da izasa, representante da marca SHIMADZU em Portugal.

Manual para a medição de espessura e taxa de deposição de revestimentos obtidos por PVD

Introdução

Este manual visa explicar passo a passo o procedimento para a medição da espessura e taxa de deposição dos filmes finos.

Este método não é tao preciso como no SEM no entanto é mais económico, permitindo obter uma estimativa da espessura do filme com um erro de 1%, este método não é considerado preciso para espessuras inferiores a 1 µm.

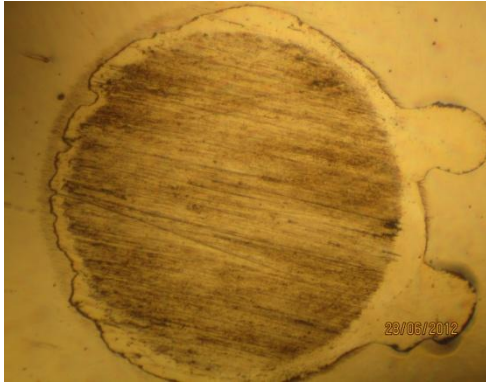
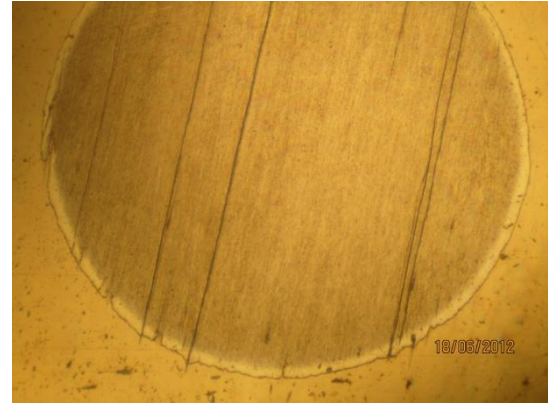
O material necessário inclui:

- Calotest da CSM
- Abrasivos
- Esferas de inox
- Microscópio
- Programa de tratamento de imagens (image J recomendado)
- Maquina fotográfica

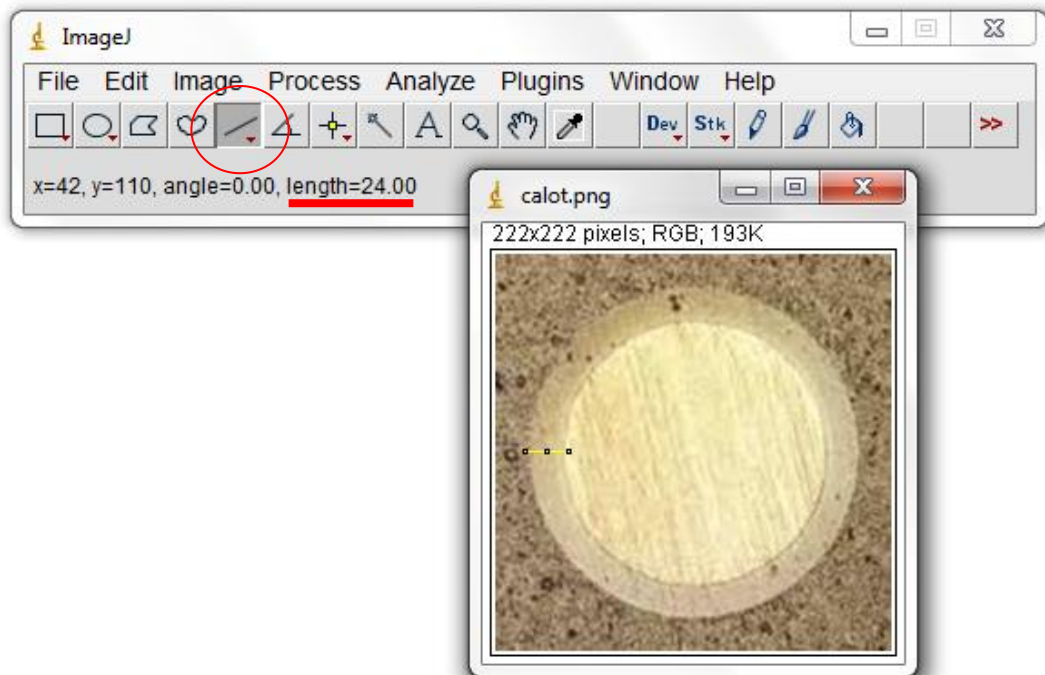
Procedimento

1. Fixar a amostra no porta-amostras.
2. Ajustar os parâmetros: Velocidade em rotações por minuto e tempo em segundos.
3. Colocar o abrasivo (de 0-0,2 µm caso seja a primeira vez)
4. Carregar no botão *start* para iniciar a calote.
5. Após o tempo definido a esfera para automaticamente.

Nota: sem retirar a amostra do porta-amostras é necessário verificar se o substrato é visível, caso contrário é necessário podem ser escolhidas 3 opções:

- Mais tempo;
- Abrasivo de maior granulometria (0,5-1 µm);
- Aumento da velocidade também pode ser solução, apesar de não recomendado, pois se o revestimento for muito duro este vai estalar não formando uma esfera mensurável.

Excesso de velocidade | Calote perfeita | Espessura fina

6. Observar ao microscópio e registar foto, registar a ampliação utilizada nas lentes e na máquina fotográfica (Importante).

   Nota: Caso a espessura da amostra seja muito fina torna difícil medir a mesma com rigor a solução é escolher uma esfera de maior diâmetro.

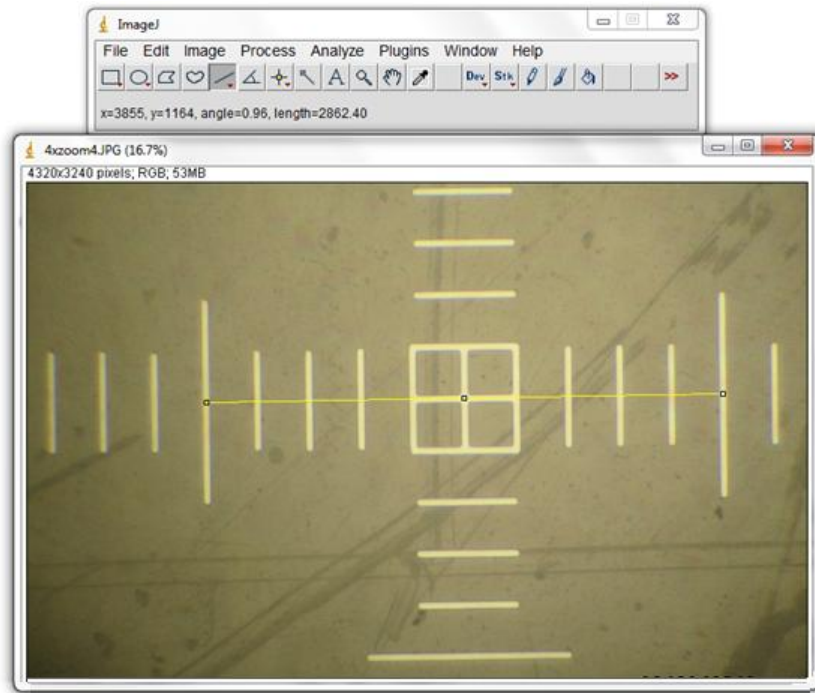
7. Abrir o ImageJ e abrir a imagem gravada, (File->Open->.... ou arrastar o ficheiro para cima da barra de ferramentas do programa)
8. Com a opção *line* traçar uma linha sobre a espessura e registar o valor de *length,* este valor é designado por "x"

9. Realizar o mesmo processo mas traçar a linha sobre todo o diâmetro da circunferência, registar o valor *lenght*, este valor é designado por "y"
10. Para calcular a espessura é utilizada a seguinte formula :

$$Espessura = \frac{x \times y}{diametro\ esfera}$$

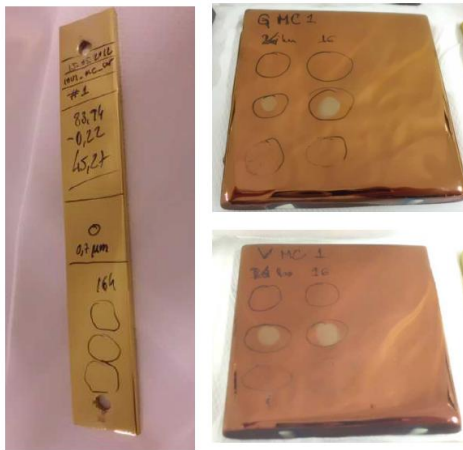
Os valores retirados tem como unidade pixels, é por isso necessário converter esses valores para mm (medida da esfera).

11. Para realizar a conversão é necessário saber a relação pixel/mm, esta é variável em função da ampliação utilizada. Na pasta partilhada do laboratório colocou-se a disposição varias imagens de uma mesma escala com as diferentes opções de ampliação.

Abrir a imagem correspondente a ampliação utilizada com o imageJ e colocar uma linha sobre uma distancia conhecida, em *lenght* será possível ver quanto corresponde essa dimensão em pixel.

Na exemplo seguinte é ilustrado o processo de determinação da relação, neste exemplo a dimensão conhecida é de 2 mm, que correspondem a 2862,40 pixeis.

12. Substituindo os valores na equação é obtida a espessura em mm.
13. Dividindo o valor da espessura pelo tempo de deposição obtém-se a taxa de deposição.

Ensaios de corrosão realizados nas peças revestidas pela empresa Cifial.

2.1 Ensaio a)

2.2 Ensaio b)

2.3 Ensaio c)

2.5.1 Ensaio e.01)

2.5.2 Ensaio e.002)